Über Heteropolymolybdänate vierwertiger Elemente

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Erna Friedländer

aus Kalkberge i. Mark

Tag der Promotion: 4. Februar 1918

03

Referenten:

Prof. Dr. Beckmann

Prof. Dr. Gabriel

Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29

DEM ANDENKEN MEINER LIEBEN MUTTER

UND MEINEM VATER GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0084

Einleitung.

Eine Reihe von Experimentaluntersuchungen, die seit mehreren Jahren von A. Rosenheim und seinen Mitarbeitern[1] ausgeführt worden sind, haben gezeigt, daß man auf Grund der von A. Miolati[2] entwickelten theoretischen Anschauungen, die sich ihrerseits wieder auf A. Werners Koordinationslehre stützen, zu einer recht befriedigenden, einheitlichen Systematik der Heteropolysäuren und ihrer Salze gelangt. Auf Grund dieser Betrachtungen, die in zahlreichen Arbeiten schon ausführlich klargelegt worden sind, sind diese Säuren als sehr hochbasische Verbindungen anzusehen, deren Basizität bei den einfachen Molekülen zwischen fünf und zehn schwankt, bei komplizierten Molekülen aber[3] noch wesentlich höher sein kann.

Eine wesentliche Stütze für die Anwendbarkeit der Miolatischen Anschauungen war der Nachweis, daß diese Heteropolysäuren zum Teil im Widerspruch mit älteren Experimentaluntersuchungen tatsächlich die theoretisch geforderte Basizität besaßen. Die Heteropolysäuren des siebenwertigen Jods waren, wie schon Bloomstrand gefunden hatte, fünfbasisch, die des Tellurs konnten als sechsbasisch nachgewiesen werden, und A. Rosenheim und Pinsker[4] zeigten, daß die Molybdänsäurephosphate und -Arsenate im Gegensatz zu früheren Befunden siebenbasisch seien.

---

1. Zeitschrift f. anorg. Chemie 70 u. folgende.
2. Journal f. prakt. Chem. 77, 417.
3. A. Rosenheim u. A. Traube, Z. f. anorg. Chem. 91, 75.
4. Rosenheim u. Pinsker, Z. f. anorg. Chem. 70, 49.

Nicht in allen Fällen lassen sich aber wirklich experimentell Neutralsalze darstellen, welche der Höchstbasizität in ihrer Zusammensetzung entsprechen. Dies ist, wie Rosenheim und Traube[5] nachwiesen, im wesentlichen durch hydrolytische Einflüsse bedingt. Schon H. Schwer[6] wies darauf hin, daß bei einfachen, nicht komplexen Säuren unter Umständen Neutralsalze in wässriger Lösung nicht beständig seien, ohne daß man deswegen an der Basizität der Säure zu zweifeln brauche, wie z. B. auch die hydrolytische Zersetzbarkeit der dreibasischen Alkaliphosphate nicht gegen die Dreibasizität der Phosphorsäure spreche. Er hob ferner hervor, daß die hydrolitischen Reaktionen die Darstellung von Neutralsalzen der Heteropolysäuren, deren Anionen schon selbst gegen Hydrolyse empfindlich zu sein pflegen, noch verwickelter mache. Bei Zusatz von Basen zu freien Heteropolysäuren bei der Darstellung von Neutralsalzen könne nämlich das komplexe, gegen Hydroxylionen empfindliche Anion schneller zersetzt werden als das Neutralsalz sich gebildet habe.

Demgemäß waren die Aussichten, Neutralsalze zu erhalten, am besten bei Anwendung von Basen, die mit geeigneter Stärke die Eigenschaft, schwerlösliche Salze zu bilden, vereinigten. Auf Grund dieser Erwägungen hat sich die Anwendung des Guanidiniumchlorids für die Erforschung dieser Salze besonders bewährt. Es hatte vor den früher hauptsächlich untersuchten Schwermetallsalzen, z. B. denen des Silbers und einwertigen Quecksilbers, den Vorzug, kristallisierbare, leicht zu reinigende Verbindungen zu bilden. Selbst mit Anwendung dieses Hilfsmittels gelang es nicht in allen Fällen, bei den mehr als siebenbasischen Heteropolysäuren ohne Zersetzung des komplexen Anions die höchstbasischen Salze darzustellen. Marignac[7] hat allerdings

5. Rosenheim u. Traube l. c.
6. H. Schwer, Diss. Berlin. 1914.
7. Marignac, Ann. d. Chem. et Phys. 3, 55.

von der so außerordentlich beständigen 12-Wolframsäure-Kieselsäure einige achtbasische Salze erhalten zu haben geglaubt. Eine eingehende Kritik seiner klassischen Arbeiten läßt es aber als zweifelhaft erscheinen, ob in diesen Verbindungen wirklich das 12-Wolframsäure-Kieselsäure Anion unzersetzt sei. Bei zahlreichen anderen achtbasischen Heteropolysäuren, von denen im folgenden experimentellen Teile die Rede sein wird, ist die Darstellung der achtbasischen Salze nicht gelungen. Ebensowenig hat man bei der neunbasischen 12-Wolframsäure-Borsäure und ihren analogen Verbindungen[8] sowie bei den zehnbasischen 12-Wolframsäure-Aquosäuren die höchstbasischen Salze darstellen können.

Die Beständigkeit der komplexen Anionen in den Heteropolysäuren ist naturgemäß von der Elektroaffinität des Zentralatoms abhängig und sie beeinflußt demgemäß in hervorragendem Maße sowohl die Zusammensetzung des Anions als auch die Möglichkeit der Darstellung der Neutralsalze. Die Untersuchung analoger Heteropolyverbindungen mit verschiedenen Zentralatomen wechselnder Affinität ist daher für die Kenntnis der Bildung dieser Verbindungsklasse von wesentlicher Bedeutung. H. Schwer[8] hat von diesem Standpunkte aus neunbasische Heteropolysäuren dreiwertiger Zentralatome, des Bors, Aluminiums, Chroms, Eisens und Mangans untersucht. Die Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems sind nach den bisher vorliegenden Literaturangaben ganz besonders geneigt, Heteropolyverbindungen zu bilden. Neben Marignacs Wolframsäuresilikaten sind Heteropolymolybdänate des Siliciums, Titans, Zircons, Zinns, Cers und Thoriums in der Literatur beschrieben worden. Von den vorstehend geschilderten Gesichtspunkten aus wurden nun in den folgenden Untersuchungen diese Verbindungen einer eingehenden experimentellen Kritik unterzogen. Es zeigte sich dabei, daß ein Teil dieser Ver-

8. H. Schwer, l. c.

bindungen nicht existiere, daß bei anderen die Zusammensetzung des Anions sowohl durch hydrolytische Einflüsse, als auch durch die Neigung des Zentralatoms zur Kolloidbildung geändert werde. Im Anschlusse an diese Untersuchungen wurden auch einige Heteropolymolybdänate des vierwertigen Mangans studiert, die natürlich den vorher erwähnten Verbindungen sehr ähnlich sind und einige Molybdänate des dreiwertigen Cers in den Kreis der Beobachtungen gezogen.

Experimenteller Teil.

I. Molybdänsäuresilikate.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, gehören die von Marignac[9] dargestellten Wolframsäuresilikate zu den gegen Hydrolyse beständigsten Heteropolyverbindungen. Marignac hat bei diesen Verbindungen drei verschiedene Reihen erhalten, von denen in zwei Reihen das Verhältnis von Kieselsäure zu Wolframsäure wie 1:12 ist, und deren Verschiedenheit in den Eigenschaften auf Isomerie zurückgeführt wird, während in der dritten Reihe auf 1 Molekül Kieselsäure nur 10 Moleküle Wolframsäure kommen. In einer der 12-Wolframsäure-Reihen glaubte Marignac auch achtbasische Neutralsalze erhalten zu haben.

Analoge Heteropolymolybdänate suchte Parmentier[10] zu gewinnen. Er erhielt eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung $2\,R_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,MoO_3 + aq$, denen er 4 Basizität zuschrieb und ein achtbasisches Mercurosalz: $4\,Hg_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,MoO_3$. Versuche, die den Wolframsäuresilikaten, die 10 Moleküle Wolframsäure enthalten, entsprechenden Molybdänate darzustellen, schlugen sowohl bei

9. Marignac, l. c.

10. Parmentier, Compt. rend. 92, 1234; 14, 213.

ihm, als auch bei Péchard[11] und Gibbs[12], die seine Versuche später vervollständigten, fehl.

Endlich hat Asch[13] die Molybdänsäuresilikate genauer untersucht und neben der von Parmentier erhaltenen Verbindungsreihe eine etwas basisärmere erhalten, denen er die Formel $1{,}5\,R_2O\,.\,0{,}5\,H_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,MoO_3 + aq$ zuerteilte.

Er beschreibt ferner in seiner Untersuchung ein achtbasisches Silbersalz $4\,Ag_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,MoO_3\,15\,H_2O$.

Noch später hat H. Copaux[14] vom kristallographischen Standpunkte aus noch einmal die Molybdänsäuresilikate studiert, ohne vom rein chemischen Standpunkt aus wesentneue Ergebnisse zu erzielen. A. Rosenheim und Jaenicke[15] haben gezeigt, daß die freie Molybdänsäure-Kieselsäure nur zwei Hydrate der Zusammensetzung

$H_8[Si(Mo_2O_7)_6]\,28\,H_2O$ und

$H_8[Si(Mo_2O_7)_6]\,12\,H_2O$ bildet.

Von den in der Einleitung entwickelten, in der vorliegenden Arbeit maßgebenden Gesichtspunkten aus sollte festgestellt werden, in wie weit die Molybdänsäuresilikate gegen Hydrolyse beständig seien, eine Frage, die unmittelbar mit der Möglichkeit zusammenhängt, einerseits verschiedene Verbindungsreihen darzustellen, in deren Anionen das Verhältnis von Kieselsäure zu Molybdänsäure wechselt, andererseits die höchstbasischen Neutralsalze zu gewinnen. Die Höchstbasizität mußte nach den Werner-Miolatischen Anschauungen für diese gesättigte Grenzreihe gleich 8 sein.

---

11. Péchard, C. r. 117, 788—90.

12. Cibbs, Amer. chem. Journ. 17, 176—78.

13. Auch, Diss. Berlin 1901.

14. H. Copaux, An. chem. phys. sé. 8, Bd. 7. 118; Chem. Zentralblatt. 1918, Bd, 1a, 533.

15. Rosenheim u. Jaenicke, Zeitschr. f. anorg. Chem. 77. 239.

Um die Bildungsbedingungen nochmals zu untersuchen, wurde einerseits das schon bekannte leichtlösliche Natriumsalz, andererseits das schwer lösliche Ammoniumsalz dargestellt.

1. Natriummolybdänsäuresilikate.

Die Wolframsäuresilikate von Marignac werden sehr leicht erhalten, wenn man die Lösung von Parawolframaten mit frischgefällter gelatinöser Kieselsäure absättigt. Die komplexen Jonen sind sehr widerstandsfähig gegen Hydrolyse, wie schon daraus hervorgeht, daß man die Lösung bei jeder Temperatur einengen kann. Anders verhalten sich die Molybdänsäuresilikate. Schon Asch fand, daß Alkaliparamolybdänatlösungen durch Kieselsäure nur wenig angegriffen werden, und er stellte das Natriumsalz deswegen durch Eintragen von Molybdänsäure in Natriumsilikatlösung dar, die nach Absättigung vorsichtig bei niederer Temperatur eingeengt werden mußte. Diese Beobachtungen konnten im wesentlichen bestätigt werden.

Wurde die mit gelatinöser Kieselsäure abgesättigte Natriumparamolybdänatlösung eingeengt, so trat stets Hydrolyse ein, indem keine einheitlichen Salze, sondern größtenteils weiße Zersetzungsprodukte auftraten. Wurde umgekehrt Natriumsilikatlösung mit Molybdänsäure abgesättigt, so war entweder die Ausbeute schlecht, oder auch hier traten hydrolytische Spaltungsprodukte auf, weil einerseits die Azidität durch die gelöste Kieselsäure zu groß wurde und andererseits die Temperatur beim Eindampfen eine zu hohe war. Um diese Uebelstände zu beseitigen, wurde die Lösung von 6 g Natriumsilikat, dessen Kieselsäuregehalt 23,09% betrug, mit 35 g Molybdänsäure und zur Zurückdrängung der Azidität mit 40 ccm norm. Natronlauge versetzt. Nach Aschs Vorschrift wurde diese Lösung bei 45° eingeengt und so eine befriedigende Ausbeute des Salzes $Na_4H_4[Si(Mo_2O_4)_6]\,19\,H_2O$ erhalten.

Um festzustellen, ob sich der Nachweis führen ließe, daß der obigen Formel entsprechend ein Teil des Wassers als Konstitutionswasser gebunden sei, wurde die Entwässerungsgeschwindigkeit bei 89° und 100° bestimmt[16].

Entwässerungsgeschwindigkeit von $Na_4H_4(Si(Mo_2O_7)_6)\,19\,H_2O$.

Angew. Substanz:	0,9189 g	0,7341 g	
Entwässerungsgeschw.	bei 89°	bei 100°	Gewichts-
Zeit in Stunden	Gewichtsverlust	Zeit in Stund.	verlust
1,5	0,0996	1	0,0412
2,5	0,1006	2	0,0638
3,5	0,1009	3	0,0739
21	0,1127	4	0,0794
72	0,1220	5	0,0868
96	0,1242	6	0,0938
120	0,1253 =	26	0,1174
	15,30%	28	0,1174 =
			15,99%

Der Gesamtwassergehalt von $Na_4H_4(Si(Mo_2O)_6)\,19\,H_2O$ beträgt 16,52%. Bei 100° wären 15,99% fortgegangen und der Komplex hatte sich teilweise zersetzt; bei 85° dagegen blieben 1,22% Konstitutionswasser fest gebunden entsprechend annähernd 2 Mol H_2O (theoretisch 1,60%).

Um festzustellen, ob aus der Lösung dieses Salzes sich durch Neutralisation ein höherbasisches Natriumsalz gewinnen ließe, wurde die Neutralisation einer 1/60 normalen Lösung elektrometisch verfolgt. Das molekulare Leitver-

16. Die Entwässerung wurde in dem Apparat ausgeführt, den M. Pieck in ihrer Dissertation, Berlin 1916, S. 9 beschreibt: „Um eine isotherme Entwässerung zu erreichen, wurde die im Schiffchen abgewogene Substanz einmal durch die Dämpfe von siedendem Wasser, einmal durch die Dämpfe von siedendem Alkohol erhitzt. Gleichzeitig wurde aus einer Bombe ein möglichst konstanter Strom von scharf getrocknetem Kohlendioxyd geleitet".

mögen einer solchen Lösung stieg jedoch schon bei Zusatz von 1 ccm 1/10 normal NaOH zu 50 ccm der Lösung bei 25° von 56,2 auf 63,4 an, ein Zeichen dafür, daß sofortige hydrolytische Zersetzung des Anions eintritt.

2. Ammoniummolybdänsäuresilikat.

Die Darstellung des Ammoniumsalzes, das wesentlich schwerer löslich ist als das Natriumsalz, mußte deswegen weniger durch Hydrolyse beeinflußt werden. Immerhin war sie auch hier noch deutlich nachweisbar; denn trotzdem — wie schon aus der qualitativen Analyse bekannt ist — das Amoniumsalz aus salpetersaurer Lösung leicht ausfällt, erhielt man das Salz nur rein, wenn man die hydrolytischen Einflüsse möglicht beseitigte.

a) Wurden die Lösungen von 1 Molekül Ammoniummolybdänat mit den äquivalenten Mengen von Natriumsilikat gekocht und dann langsam mit Salpetersäure angesäuert, so wurde die anfangs farblose Lösung erst gelb, dann grün. In der Kälte fiel ein in heißem Wasser unlöslicher weißer Niederschlag aus. Die Oberfläche der auf dem Wasserbade eingeengten, filtrierten Lösung bedeckte eine weiße Kruste von sauren Molybdänaten.

b) Gute Ausbeuten des schön kristallisierten Ammoniumsalzes wurden nur auf folgendem Wege gewonnen: Die wässerigen Lösungen von 1 Molekül Ammoniummolybdänat und 3 Molekülen Natriumsilikat wurden längere Zeit im Wasserdampfstrom gekocht. Nach vorsichtigem Ansäuern wurde weiter gekocht. Um der Hydrolyse vorzubeugen, wurde die Lösung mit Ammoniumnitrat versetzt, von der Kieselsäure befreit und bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Die schönen gelben Kristalle wurden abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Wasser umkristallisiert.

3. Guanidiniummolybdänsäuresilikat.

Wurde eine siedende Lösung des Natriummolybdän-

säuresilikats mit einer ebenfalls heißen Lösung von Guanidiniumchlorid versetzt, so fiel ein gut kristallisiertes, gelbes Salz aus, das heiß abfiltriert und lufttrocken analysiert wurde.

Zur Analyse der vorliegenden Verbindung wurde folgendermaßen verfahren: Der Guanidiniumgehalt wurde aus dem Stickstoffgehalt berechnet, der seinerseits nach der Methode von Dumas bestimmt wurde. Um bei der Verbrennung die Verflüchtigung der Molybdänsäure zu vermeiden, wurde die abgewogene Menge im Schiffchen mit wasserfreiem Natriumkarbonat überschichtet. Zur Trennung des Siliciumdioxyds vom Molybdäntrioxyd wurde die vielfach bewährte und auch von Asch angewandte Methode der Destillation im Chlorwasserstoffstrome benutzt. Hierbei war der Guanidiniumgehalt jedoch hinderlich, da dieser bei direkter Anwendung des Salzes reduzierend auf die Molybdänsäure einwirkt, und zwar das sechswertige Molybdän, nicht aber die niedriger wertigen Stufen im Chlorwasserstoffstrome quantitativ verflüchtigt werden. Deswegen wurde die im Porzellanschiffchen gewogene Substanz im Aluminiumblock vorsichtig auf 120—130° erwärmt und alsdann auf der Flamme bis zum vollständigen Vertreiben des Guanidiniums stärker erhitzt. War das Molybdän trotzdem reduziert worden, was an der blaugrünen Farbe der Oxyde kenntlich ist, so wurde der Rückstand mit einigen Tropfen konc. Wasserstoffperoxyds angefeuchtet und dann eingedampft. Da die Oxydation sehr zeitraubend ist und auch leicht beim Eindampfen Verspritzen eintritt, wurde die Substanz nach dem Trocknen bei 120—130° in einem kurzen Verbrennungsrohre, das zur darauffolgenden Destillation im Chlorwasserstoffstrom eine angeschliffene Vorlage hatte, im Luftstrome bis zur vollständigen Vertreibung des Guanidiniums erhitzt. Die gemischten Oxyde wurden dann im Chlorwasserstoffstrom solange geglüht, bis reines Siliciumdioxyd zurückblieb, das zur Wägung gebracht wurde. Das überdestillierte $MoO_3 . 2\,HCl$ war in Wasser aufgefangen worden. Die

wässerige Lösung wurde unter Zusatz von Salpetersäure zuletzt im gewogenen Porzellantiegel eingedampft, vorsichtig geglüht und als Molybdäntrioxyd zur Wägung gebracht.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

Subst.	Gef.	Ber.
0,3263 g	27,2 ccm N	9,47% N

(bei 14,5° u. 736 mm Druck)

= 15,32% $(CN_3H_6)_3O$

0,3745 g	27,4 ccm N	8,36% N

(bei 19,5° u. 744 mm Druck)

= 13,54% $(CN_3H_6)_3O$

Subst.	SiO_2 Gef.	SiO_2%	MoO_3 Gef.	MoO_3%
0,9792 g	0,0416 g	4,25%	0,7799 g	81,88
0,9381 g	0,0312 g	3,26%	0,7738 g	82,68
0,9807 g	0,0316 g	3,22%	0,8062 g	82,21

Aus diesen Werten berechnet sich die Formel:

$2(CN_3H_6)_2O \cdot H_4 \cdot SiO_2 \cdot 12\,Mo_3 \cdot 2\,H_2O.$

	Mol. Gewicht	Ber. %	Gef. %	
$2(CN_3H_6)_2O$	272	12,98	15,32	13,54
SiO_2	60	2,86	3,22	3,26
$12\,MoO_3$	1728	82,43	82,68	82,21
$2\,H_2O$	36	1,73		
	2096			

Die Verbindung ist hiernach ebenso wie die anderen Molybdänsäuresilikate vierbasisch. Ist die Formulierung

$H_4(CN_3H_6)_4[Si(Mo_2O_7)_6]$

richtig, so enthält es kein Kristall- sondern nur Konstitutionswasser. Trotzdem verlor das Salz schon beim Trocknen im Vacuumexsiccator Wasser. Beim Erhitzen in dem früher beschriebenen Apparat verlor es

bei 89° nach 6 Std. 1,84%

bei 100° nach 3 Std. 1,52%, nach 24 Std. 1,62%, also den ganzen Wassergehalt.

Zur Bestimmung der Basizität wurden Leitfähigkeitsmessungen des Guanidiniumsalzes in der Anordnung von Kohlrausch und in der von ihm angegebenen Verdünnung bei 25° ausgeführt.

Verdünnung	spez. Leitfähigkeit	λ
32	0,0012720 Ohm	40,68
64	0,0007164 „	46,07
128	0,0003977 „	50,90
256	0,0002245 „	57,46
512	0,0001296 „	65,85
1024	0,00007316 „	74,92

also: $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 34{,}24$

Das Salz verhielt sich also bei den Leitfähigkeitsbestimmungen annähernd wie ein vierbasisches und nicht wie ein stark saures achtbasisches Salz. Um zu ermitteln, ob überhaupt ein achtbasisches Neutralsalz existiere, wurde das saure Salz mit der berechneten Menge Natronlauge versetzt; jedoch trat bei Zusatz von vier Molekülen Natronlauge zu einem Molekül des Salzes sofort Zersetzung ein und ein weißes, Kieselsäure freies Molybdänat fiel aus.

4. Silbermolybdänsäuresilikat.

Da das Silbersalz das einzige Molybdänsäuresilikat war, das Asch achtbasisch erhalten hat, wurde auch seine Darstellung versucht. Wurde eine conc. Lösung von 22,9 g Natriummolybdänsäuresilikat unter Umrühren mit einer solchen von 8 g Silbernitrat versetzt und bei 0° stehen gelassen, so fiel kein einheitliches Salz aus. Verfuhr man genau nach der Vorschrift von Asch[17], indem man „zu einer conc. Lösung von Silbernitrat eine ebensolche von Natrium-

17. Asch, l. c. S. 96.

silikomolybdat fügte," so fiel, abweichend von Asch, ein gelblich-grünes Pulver von anderer Zusammensetzung aus.

Zur Analyse wurde das Silber als Chlorid bestimmt. Eine andere Probe wurde zur Wasserbestimmung vorsichtig im Porzellanschiffchen bei 120—130° getrocknet und dann im Chlorwasserstrom von der Molybdänsäure befreit. Im Schiffchen verblieb Silberchlorid neben Kieselsäure, die, verbunden mit dem vorher erhaltenen Werte des Silberchlorids, den Kieselsäuregehalt ergab. Die Molybdänsäure wurde entweder, wie bei dem Guanidiniumsalz, aus dem Destillat oder aus der Differenz bestimmt.

Die Silberbestimmung ergab folgende Werte:

Subst.	Gef. AgCl	Ber. Ag_2O
0,2692 g	0,0804 g	24,14%
0,2656 g	0,0789 g	24,06%

Die Destillation führte zu den folgenden Ergebnissen:

	Subst.	H_2O	$AgCl + SiO_2$	MoO_3
a)	0,9723 g	0,0656 g	0,3313 g	0,6353 g
b)	1,0386 g	0,0705 g	0,3439 g	
c)	0,9432 g	0,3220 g		0,6096 g

Aus diesen Werten, verbunden mit dem Werte 24,14% für Ag_2O ergibt sich:

Analyse:	H_2O	SiO_2	MoO_3	
a)	6,75%	4,21%	65,34%	
b)	6,74%	3,26%	65,86%	(aus Diff.)
c)	6,96% (aus Diff.)	4,27%	64,63%	

Daraus erhält man angenähert die Formel:

$$1{,}5\,Ag_2O\ SiO_2\ 6\,MoO_3\ 5{,}5\,H_2O.$$

	Ber.	Gef.
$1{,}5\,Ag_2O$	25,39%	24,14%
SiO_2	4,58%	4,21%
$6\,MoO_3$	62,02%	65,34%
$5{,}5\,H_2O$	7,21%	6,75%

Man kann also annehmen, daß bei der doppelten Umsetzung der wenig beständigen 12-Molybdänsäuresilikate Zer-

setzungen eintreten, die man schwer in der Hand behält. Dafür sprechen auch die Ergebnisse von Asch, der bei derselben Reaktion einmal die Verbindung

$$Ag_4H_4\,[Si(Mo_2O_7)_6]\,10\,H_2O,$$

ein anderes Mal das achtbasische Salz

$$Ag_8\,[Si(Mo_2O_7)_6]\,15\,H_2O$$

erhalten haben will. Endlich beschreibt er noch ein dreibasisches Salz

$$Ag_3H_5\,[Si(Mo_2O_7)_6]\,8\tfrac{1}{2}\,H_2O.$$

Seine sämtlichen Verbindungen sind gelbe kristallinische Niederschläge — ebenso wie die hier erhaltenen — und unterscheiden sich durch keine Reaktion. Seine Analysenresultate weichen aber von den obigen außerordentlich ab, wie die folgende Nebeneinanderstellung zeigt:

	$Ag_4H_4\,[Si(Mo_2O_7)_6]$ $10\,H_2O$	$Ag_8\,[Si(Mo_2O_7)_6]$ $15\,H_2O$	$Ag_3H_5\,[Si(Mo_2O_7)_6]$ $8\frac{1}{2}\,H_2O$
Ag_2O	18,58	29,70	14,63
SiO_2	2,51	2,02	2,61
MoO_3	70,01	59,15	74,42
H_2O	8,78	9,15	8,34

Das Gesamtergebnis der Versuche mit den Molybdänsäuresilikaten zeigt, daß das Anion dieser Verbindungen wesentlich unbeständiger ist als das der entsprechenden Wolframsäureverbindungen. Es ist demgemäß nicht möglich, wie jetzt mit Bestimmtheit gesagt werden kann, wahre Neutralsalze der Kieselmolybdänsäure darzustellen. Es ist verständlich, daß, anders als bei den Wolframsäuresilikaten, Anionen mit einem niedrigeren Verhältnis von $MoO_3 : SiO_2$ als 12:1 nicht existieren, sondern daß bei Versuchen, diese darzustellen, vollständige Zersetzung eintritt.

II. Molybdänsäuretitanate.

Die einzige Arbeit, die bisher über die Darstellung von

Molybdänsäuretitanaten vorliegt, stammt von Péchard[18], der durch Einwirkung von Titanammoniumfluorid $(NH_4)_2TiF_6$ in Lösung auf eine Ammoniummolybdänatlösung ein Ammoniumsalz $2\,(NH_4)_2O\,.\,TiO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,10\,H_2O$ erhalten haben will. Durch doppelte Umsetzung wurde hieraus das entsprechende Kaliumsalz gewonnen und durch Behandlung mit Salzsäure und Aether nach Drechsel die freie Säure dargestellt. Sämtliche Verbindungen sind nach Péchard in allen Eigenschaften vollkommen gleich mit den entsprechenden Silikaten, und auch die Analysenresultate unterscheiden sich, was angesichts des geringen Gehaltes an Titandioxyd bezw. Siliciumdioxyd und der wenig verschiedenen Molekulargewichte der Oxyde nicht verwunderlich ist, beinahe gar nicht.

Schon Rosenheim und Almaraz haben in einer unveröffentlichten Arbeit 1914 Péchards Versuche genau wiederholt. Zur Darstellung verwandten sie anfangs Titanammoniumfluorid, das schon lange in einem Glasgefäß aufbewahrt war. Sie erhielten damit aus einer gelben Lösung gelbe Oktaeder, jedoch in so geringen Mengen, daß sie zu der angewandten Titanmenge in keinem normalen Verhältnisse standen. Da dieses Salz auch alle Eigenschaften des Ammoniummolybdänsäuresilikates zeigte, aber weder qualitativ noch quantitativ der Unterschied von Silicium und Titan nachgewiesen werden kann, wurde vermutet, daß es sich hier, sowie bei Péchard, um das Silikat handle, das dadurch entstanden sei, daß das Fluorid Kieselsäure aus dem Aufbewahrungsgefäße gelöst habe. Um diese Annahme zu beweisen, wurde frisch dargestelltes SiO_2 freies Titanammoniumfluorid angewandt. In der Tat zeigte sich bei der Anwendung des frischen Präparates, daß weder Gelbfärbung der Lösung eintrat, noch auch gelbe Octaeder ausfielen.

War es hiernach sehr wahrscheinlich, daß die Péchard-

18. Compt. rend. 117, 788.

schen Titanate in Wirklichkeit Silikate seien, so brachten die folgenden Versuche weitere Beweise für diese Annahme.

Wurden genau nach Péchards Vorschriftenn 3 Mol. $(NH_4)_2TiF_6$ mit 1 Mol. $5\,(NH_4)_2O\,12\,MoO_3 + 28\,H_2O$ versetzt und die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert, so schied sich beim Einengen zunächst Titansäure freies saures Ammoniummolybdänat in weißen Nadeln und zum Schlusse unverändertes Titanammoniumfluorid aus. Eine Heteropolyverbindung hatte sich nicht gebildet.

Auch bei einem weiteren Versuche, bei dem ein Mol $(NH_4)_2TiF_6$ mit einem Mol Ammoniumparamolybdänat in wässriger Lösung zum Sieden erhitzt und mit 8 Mol Salzsäure schwach angesäuert wurden, bildete sich kein Heteropolymolybdänat; beide Komponenten schieden sich getrennt wieder aus.

Es blieb nur die Möglichkeit übrig, daß das Titan-6-fluoridanion wesentlich stärker komplex sei, als ein etwa existierendes 12-Molybdänsäuretitanatanion, und daß daher die Darstellung der letzteren Salze gelingen könnte, wenn das vierwertige Titan weniger stark komplex gebunden in die Reaktion eingeführt würde.

Von diesem Gesichtspunkte aus wurden eine Reihe von Versuchen mit Titantetrachlorid und mit Titanammoniumsulfat ausgeführt.

Wurde die eisgekühlte Lösung von 1 Mol (11 g) Ammoniummolybdänat mit einer salzsauren Lösung von 1 Mol (1 g) $TiCl_4$ versetzt, so fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich in der Hitze löste, in der Kälte sich dann aber wieder kolloidal absetzte. Er war schleimig und konnte für die analytische Untersuchung nicht gereinigt werden.

Zu demselben Ergebnisse führte ein Versuch, bei dem 1 Mol Natriumparamolybdänat (14 g) mit einem Mol $TiCl_4$ (1 g) reagierte. Auch hier entstand ein kolloidaler weißer Niederschlag, der aber nicht in einheitlicher analysierbarer Form zu erhalten war.

Das für die folgenden Versuche verwendete Titan-

ammoniumsulfat wurde nach den Angaben von Rosenheim und Schütte[19] dargestellt. Eine 67%ige Schwefelsäure wurde am Rückflußkühler mit reiner Titansäure abgesättigt. Aus der von überschüssigem TiO_2 abfiltrierten Lösung kristallisierte bei Zusatz einer wässrigen Lösung von Ammoniumsulfat in weißen Nadeln das Titanammoniumsulfat aus.

$(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 . H_2O.$

	Ber.	Gef.
$(NH_4)_2O$	16,77	
TiO_2	25,81	25,29
SO_3	51,61	51,25

Bei Zusatz einer Lösung von 1 Mol Titanammoniumsulfat zu einer Lösung von 1 Mol Ammoniumparamolybdänat blieb das Gemisch klar. Beim Einengen auf dem Wasserbade fiel zuerst ein mikrokristallinisches, schwach gelblichweißes Pulver aus, das, stark Titansäure haltig, keine Eigenschaft einer Heteropolyverbindung zeigte.

Aus dem Filtrate schied sich dann in Krusten ein titansäurefreies saures Ammoniumparamolybdänat aus.

Zur Analyse des ersten Produktes wurde die wässerige Lösung schwach mit Salzsäure angesäuert und das Titan mit Ammoniak als Dioxyd gefällt und als solches gewogen. Zur Bestimmung der Molybdänsäure wurde das Filtrat mit gelbem Schwefelammonium digeriert, und das entstandene Ammoniumsulfomolybdänat mit Schwefelsäure zersetzt. Das ausgeschiedene Molybdäntrisulfid wurde im Goochetiegel mit einem Bunsenbrenner in Molybdäntrioxyd übergeführt.

Der Ammoniumgehalt wurde in üblicher Weise durch Destillation mit Natronlauge bestimmt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Angew. Subst.	TiO_2 gef.	Ber. TiO_2	MoO_3 gef.	Ber. MoO_3
0,5213 g	0,1355 g	25,99%	0,2813 g	53,96%
0,4490 g	0,1135 g	25,28%	0,2939 g	55,34%

19. Zeitschr. f. anorg. Chem. XXVI, 252.

Angew. Subst.	ccm HCl v. Titer 3,012	Ber. $(NH_4)_2O$
0,2959 g	6,7	5,88%
0,2736 g	6,5	6,19%

Hieraus erhält man angenähert die Formel:

$$2(NH_4)_206TiO_2\,7MoO_3\,14H_2O$$

		Ber.	Gef.	
$(NH_4)_2O$	52	5,64%	6,12%	5,88%
$3TiO_2$	240	26,03%	25,99%	25,28%
$3{,}5MoO_3$	304	54,65%	53,96%	88,34%
$7H_2O$	126	13,65%		

Es ist wenig wahrscheinlich, daß hier eine einheitliche Verbindung vorliegt. Jedenfalls gelang es nicht, Molybdänsäuretitanate darzustellen, die den anderen Heteropolymolybdänaten entsprechen, und es zeigte sich, daß die Fähigkeit des vierwertigen Titans zur Komplexbildung wenigstens bei Sauerstoffverbindungen durch die Neigung zur Kolloidbildung stark beeinflußt wird.

III. Molybdänsäurezirkonate.

Die Versuche mit Zirkondioxyd führten zu denselben Ergebnissen wie beim Titandioxyd. Die von Péchard beschriebenen Zirkonmolybdänate, die den Molybdänsäuresilikaten in allen Eigenschaften entsprechen, sollen, entstanden nicht, wenn reine, kieselsäurefreie Zirkoniumsalze zur Darstellung verwendet wurden. Aus Lösungen von Zirkoniumammoniumchlorid in Ammoniumparamolybdänat schieden sich bei Anwendung wechselnder Mengen beider Stoffe zuerst Molybdänsäure freie, mehr oder weniger kolloide Niederschläge von Zirkoniumhydroxyd und basischen Zirkoniumsalzen, dann Zirkonium freie saure Molybdänate aus. Die Analysenwerte, die bei den verschiedenen Präparaten je nach ihren Beimengungen schwankten, brauchen nicht angeführt zu werden.

Jedenfalls existieren die von Péchard beschriebenen 12-Molybdänsäurezirkanate nicht; sie sind aus der Literatur zu streichen.

Die von ihm untersuchten Salze sind sehr wahrscheinlich ebenfalls — wie die vermeintlichen Titanate — Silikate gewesen.

IV. Molybdänsäurestannate.

Die einzige Angabe, die bisher in der Literatur über die Existenz von Heteropolymolybdänaten der Zinnsäure vorliegt, stammt von Rosenheim und Pinsker[20], die fanden, daß bei Zusatz von 1 Molekül Zinnammoniumchlorid $(NH_4)_2 SnCl_6$ zu einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumparamolybdänat nach dem Aufkochen der Lösung aus derselben ein mikrokristallinisches Pulver ausfällt. Die Analyse des wasserlöslichen Salzes ergab die Formel: $(NH_4)_8 [Sn(MoO_7)_6]$ $20 H_2O$. Dasselbe gehört also seiner Zusammensetzung nach zu der gesättigten Grenzreihe der Heteropolysäuremolybdänate.

Dieser Befund konnte bei eingehenden Versuchen nur mit starker Einschränkung bestätigt werden. Es zeigte sich nämlich, daß die Neigung der Zinnsäure zur Kolloidbildung die Komplexsalzbildung im vorliegenden Falle ebenso stark beeinflußt, wie ich es in den vorigen Abschnitten für die Titansäure und das Zirkondioxyd erwiesen habe, und daß nur unter zufälligen, schwer reproduzierbaren Bedingungen tatsächlich Verbindungen der angegebenen Zusammensetzung erhalten wurden, während bei anderen Versuchen ganz ähnlich aussehende Produkte mit stets wechselndem Gehalte an Zinnsäure sich ausschieden.

Setzte man zu einer Lösung von Ammoniumparamolybdänat, die auf dem Wasserbade erwärmt wurde, eine Lösung von $SnCl_4 . 5H_2O$, so fiel beim Mischen der Flüssigkeiten ein amorpher Niederschlag aus, der schnell wieder in Lösung ging. Wurde solange Zinnchlorid zugefügt, als sich der Niederschlag noch leicht löste, so schied sich beim Erkalten

20. Rosenheim u. Pinsker, Zeitschr. f. anorg. Chem. 96, 151.

ein Kristallgemisch ab, das in der Hauptsache aus weißen Nadeln bestand. Die zweite Ausscheidung ergab nur die letzten Kristalle.

Beide Salze wurden gemeinschaftlich aus Wasser vorsichtig umkristallisiert und ergaben dann homogene weiße Nadeln. Die Analyse dieses Salzes führte zu einer Formel, die bis auf den Wassergehalt mit der von Rosenheim und Pinsker übereinstimmte und zwar die Zusammensetzung hatte:

$$4(NH4)_2O \,.\, SnO_2 \,.\, 12MoO_3 \,.\, 15H_2O$$

Angew. Subst.	Erhalten	Ber.
0,5020 g	17,1 ccm H_2SO_4 (v. Titer 9,08)	9,14% $(NH_4)_2O$
1,0338 g	0,0514 g SnO_2	5,02% SnO_2
0,2068 g	0,1558 g MoO_3	75,25% MoO_3
0,8921 g	0,0471 g SnO_2	5,78% SnO_2
0,1788 g	0,1349 g MoO_3	75,44% MoO_3

Aus den Werten folgt die Formel:

$$(NH_4)_8\,[Sn(Mo_2O_7)_6]\,15\,H_2O$$

	Ber.	%	Gef.	%
$4\,(NH_4)_2O$	208	8,82	9,14	
SnO_2	151	6,41	5,02	5,78
$12\,MoO_3$	1728	73,30	75,25	75,44
$15\,H_2O$	70	11,46		

Die Analyse der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung der Stannate erfolgte ganz analog derjenigen der Titanate.

Die erhaltenen Analysenwerte stimmen, wie ersichtlich, nur angenähert mit den berechneten überein, besonders der Zinnsäuregehalt fiel geringer aus, während der Molybdäntrioxydgehalt wesentlich höher war als berechnet.

Um nun festzustellen, in welchem Verhältnis Zinnchlorid mit Ammoniummolybdänat reagiere, ein Verhältnis, das in dem obenstehenden Versuche rein qualitativ ungenau ermittelt war, wurden gemessene Mengen einer annähernd 0,1 normalen Zinnchloridlösung zu einer Lösung von 1 Molekül Ammoniumparamolybdänat solange tropfenweise zugesetzt, bis sich der entstehende Niederschlag beim Sieden

nicht mehr löste. Es wurde ermittelt, daß gerade 4 Moleküle Zinnchlorid auf 1 Molekül Ammoniummolybdänat einwirkten. Mit diesen Mengenverhältnissen wurden nun die folgenden drei Versuche ausgeführt.

I. Die Lösung von Ammoniummolybdänat wurde bei mittlerer Temperatur, beim Erhitzen auf dem Wasserbade, mit Zinnchloridlösung versetzt. Beim Erkalten kristallisierte das unter I angegebene Salz aus.

II. Der Versuch wurde ausgeführt, während die Lösung im heftigen Sieden erhalten wurde; dabei schied sich ein amorpher, stark Zinn haltiger Niederschlag ab. Aus der filtrierten Lösung fiel ein amorpher Niederschlag aus, der nach dem Trocknen aus einheitlichen, mikroskopischen Nadeln bestand, die die Zusammensetzung II hatten.

III. Die schwach siedende Lösung von Ammoniummolybdänat wurde mit Zinntetrachlorid versetzt und von dem geringen Niederschlag abfiltriert. Aus der opaleszierenden Lösung erhielt man beim Erkalten das mikrokristallinische Salz III.

Wurde zu der siedenden Ammoniummolybdänatlösung das Zinntetrachlorid nicht bis zur völligen Sättigung hinzugegeben, so schied sich ein weißes Kristallpulver aus, von der Formel IV:

$$3\,(NH_4)_2O\ SnO_2\ 10\,MoO_3\ 28\,H_2O$$

Also erhielt man trotz geringer Abweichungen in den Darstellungen außer dem neutralen 12-Molybdänsäurestannat vier Salze von ganz verschiedenem Molybdängehalt und wechselnder Basizität.

I. $(NH_4)_2O\ SnO_2\ 8\,MoO_3\ 24\,H_2O$
II. $2\,(NH_4)_2O\ SnO_2\ 6\,MoO_3\ 27\,H_2O$
III. $0{,}5\,(NH_4)_2O\ SnO_2\ 4\,MoO_3\ 3\,OH_2O$
IV. $3\,(NH_4)_2O\ SnO_2\ 10\,MoO_3\ 28\,H_2O$

Die Analyse dieser vier Produkte ergab folgende Resultate:

I.	Angew. Subst.	Gef.	Ber.
	1,0858 g	0,0849 g SnO_2	7,82% SnO_2
	0,2172 g	0,1398 g MoO_3	64,39% MoO_3
	0,5334 g	titriert 7,0 ccm H_2SO_4	3,52% $(NH_4)_2O$

Daraus berechnet sich annähernd die Formel:

$(NH_4)_2O \,.\, SnO_2 \,.\, 8\,MoO_3\, 24\,H_2O$

		Ber.	Gef.
$(NH_4)_2O$	52	2,91%	3,52%
SnO_2	151	8,26%	7,82%
$8\,MoO_3$	1152	64,48%	64,39%
$24\,H_2O$	422	24,35%	

II.	Angew. Subst.	Gef.	Ber.
	0,5233 g	0,0229 g SnO_2	4,38% SnO_2
	0,5233 g	0,4017 g MoO_3	75,01% MoO_3
	0,6162 g	titriert 8,45 ccm H_2SO_4	3,68% $(NH_4)_2O$

Aus diesen Werten ergibt sich die Zusammensetzung:

$2\,(NH_4)_2O\ SnO_2 \,.\, 6\,MoO_3\ 28\,H_2O$

		Ber.	Gef.
$2\,(NH_4)_2O$	104	3,42	3,68
SnO_2	151	4,96	4,38
$6\,MoO_3$	864	75,65	75,01
$27\,H_2O$	486	15,96	17,12 (aus Diff.)

III.	Angew. Subst.	Gef.	Ber.
	0,4678 g	titriert 5,9 ccm H_2SO_4	3,39% (NH_4) 20
	0,8589 g	0,1212 g SnO_2	14,11% SnO_2
	0,1718 g	0,0958 g MoO_3	55,90% MoO_3

Diese Werte entsprechen der Formel:

$(NH_4)_2O\ 2\,SnO_2\ 8\,MoO_3\ 30\,H_2O$

		Ber.	Gef.
$(NH_4)_2O$	52	2,54%	3,39%
$2\,SnO_2$	302	14,76%	14,11%
$8\,MoO_3$	1152	56,31%	55,90%
$30\,H_2O$	540	26,39% (aus Diff.)	27,28% (aus Diff.)

IV. Angew. Subst.	Gef.	Ber.
	Titer 5,05	
0,5710 g	15,2 ccm H_2SO_4	7,16% $(NH_4)_2O$
0,9742 g	0,0636 g SnO_2	6,53% SnO_2
0,1968 g	0,1257 g MoO_3	63,86% MoO_3

Daraus berechnet sich die Formel:

$3(NH_4)_2O\ SnO_2\ 10MoO_3\ 26H_2O$

		Ber.	Gef.
$3(NH_4)_2O$	156	6.77	7,16
SnO_2	151	6,70	6,53
$10MoO_3$	1440	63,97	63,86
$28H_2O$	504	22,56	21,90 (aus der Diff.)

Es zeigt sich also, daß der Zinngehalt und damit auch die Zusammensetzung der Salze in weiten Grenzen von der Hydrolyse abhängig ist und sehr schwankt, und es ist anzunehmen, daß diese Stoffe, die äußerlich sehr ähnlich sind, überhaupt nicht als definierte chemische Verbindungen zu betrachten sind. Für diese letztere Annahme spricht die Tatsache, daß beim Umkristallisieren gewöhnlich der ganze Zinngehalt verschwindet. So bei den Salzen I und III, von denen nur das aus Salz I umkristallisierte Produkt quantitativ untersucht wurde. Der Molybdängehalt wurde gefunden, indem Ammoniak und Wasser durch Glühen entfernt und der Rückstand gewogen wurde.

Die Analyse ergab die folgenden Werte:

Angew. Subst.	Gef.	Ber.
0,4512 g	titr. 6,2 ccm H_2SO_4	3,57% $(NH_4)_2O$
0,5150	0,4186 g MoO_3	81,28% MoO_3

Aus diesem Resultat berechnet sich die Formel:

$(NH_4)_2O\ 9MoO_3\ 14H_2O$

		Ber.	Gef.
$(NH_4)_2O$	52	3,25%	3,57%
$9MoO_3$	1296	81,62%	81,28%
$14H_2O$	252	15,13% (aus Diff.)	15,15% (aus Diff.)

Da ich aus den eben beschriebenen Versuchen schloß,

daß die Zersetzlichkeit der Zinnsalze möglicherweise auf Hydrolyse zurückzuführen sei, fügte ich, um diese zurückzudrängen, auf je 1 Mol. Ammoniummolybdänat, 2 Mol Ammoniak hinzu, da der Gehalt von einem Molekül Ammoniummolybdänat 10 Mol $(NH_4)_2$ derjenige von 1 Mol. neutralem Ammoniummolybdänsäurestannat 8 Mol. beträgt.

Der umkristallisierte Niederschlag einer derartigen Lösung, sei es mit 1 Mol. oder 1,75 Mol. Zinntetrachlorid, erstarrte im Vacuumexsiccator zu einer kolloidalen Masse, so daß eine analytische Untersuchung nicht möglich war.

Wurde, den Angaben von Rosenheim und Pinsker[21] entsprechend, anstatt Zinntetrachlorid das stärker komplexe Zinnammoniumchlorid $(NH_4)_2 SnCl_6$ angewandt, so wurden ebenfalls sehr wechselnde Resultate erzielt. Bei diesen Salzen konnten auch keine ganz genauen Analysenresultate erhalten werden, da der ganz ebenso wie bei den vorigen Analysen gefällte Niederschlag von Zinnsäure stets geringe Mengen von Molybdänsäure einschloß, die so fest gebunden waren, daß sie sich selbst beim Glühen auf dem Gebläse nicht vollständig verflüchtigten. Die folgenden Salze wurden unter denselben Versuchsbedingungen dargestellt.

Ihre Analysen ergaben folgende Werte:

	Angew. Subst.	Gef.	Ber.
I.	0,4792 g	titriert 5,63 ccm H_2SO_4	3,38 % $(NH_4)_2O$
	0,8213 g	0,0249 g SnO_2	3,03 % SnO_2
	0,1643 g	0,1325 g MoO_3	80,65 % MoO_3
II.	0,8561 g	15,6 ccm H_2SO_4	4,89 % $(NH_4)_2O$
	0,8670 g	0,0933 g SnO_2	10,76 % SnO_2
	0,1734 g	0,1050 g MoO_3	60,58 % MoO_3
III.	0,4043 g	4,6 ccm H_2SO_4	3,05 % $(NH_4)_2O$
	0,7954 g	0,0875 g SnO_2	11,00 % SnO_2
	0,3181 g	0,2112 g MoO_3	66,37 % MoO_3

21. l. c.

IV.	0,5959 g	8,87 ccm H_2SO_4	3,99% $(NH_4)_2O$
	0,8985 g	0,1075 g SnO_2	11,92% SnO_2
	0,1797 g	0,1037 g MoO_3	57,59% SnO_2

Während die Salze I und III sicherlich keine einheitlichen Produkte darstellen, konnten den Verbindungen II und III die folgenden Formeln zuerteilt werden:

II. $1{,}5(NH_4)_2O\,SnO_2\,.\,6MoO_3\,17{,}5\,H_2O$

IV. $(NH_4)_2O\,SnO_2\,5MoO_3\,18H_2O$

			Ber.	Gef.
II.	$1{,}5(NH_4)_2O$	76	5,54%	4,89%
	SnO_2	151	10,73%	10,76%
	$6MoO_3$	864	61,38%	60,58%
	$17{,}5H_2O$	495	22,38%	
IV.	$(NH_4)_2O$	52	4,17%	3,99%
	SnO_2	151	12,12%	11,97%
	$5MoO_3$	720	57,75%	57,59%
	$18H_2O$	324	25,98%	26,39%

Aus allen Versuchen, die ich über die Bildung von Molybdänsäurestannaten ausgeführt habe, geht hervor, daß es wohl ein Stannat der 12-Molybdänsäure-Grenzreihe gibt, daß es aber ganz vom Zufall abhängt, ob man dieses erhält. Denn entweder wird es durch hydrolytische Einflüsse zersetzt oder auch die Neigung zur Kolloidbildung beeinträchtigt die Ergebnisse, sei es, daß überhaupt kolloidale Niederschläge ausfallen, sei es, daß sich diese in die Kristallform des Molybdänsäurestannats umsetzen und ein anscheinend einheitliches Salz bilden. Sicher ist jedenfalls, daß es nicht gelungen ist, zweimal dasselbe Salz zu erhalten, selbst wenn unter gleichen Bedingungen gearbeitet wurde.

Aehnliche Erscheinungen hat Prantl[22] schon bei den

22. Prantl, Habilitationsschrift, München.

sogenannten Vanadinsäurestannaten und einigen ähnlichen Verbindungen beobachtet.

V. Molybdänsäurecerite.

1. Verbindungen des vierwertigen Cers.

Die einzige ausführliche Arbeit auf dem Gebiete der Molybdänsäurecerite stammt von Barbieri[23]. Er erhielt durch Vermischen einer conc. Lösung Cerisalzlösung mit einer kalten conc. Lösung von Ammoniummolybdänat einen weißlichen amorphen Niederschlag, der sich beim Kochen in zitronengelbe mikroskopische Prismen von der Zusammensetzung: $(NH_4)_8 [Ce(Mo_2O_7)_6] 8 H_2O$ umlagerte. Aus diesem Salz gewann er durch Lösen in Säuren und Ausfällen mit Ammoniumnitrat das saure Salz $(NH_4)_6H_2 [Ce(Mo_2O_7)_6] 10 H_2O$ und durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat nach dem Trocknen bei 120° das neutrale Silbersalz $Ag_8 [Ce(Mo_2O_7)_6]$; also gehören die von ihm beschriebenen Salze der 12-Molybdänsäurereihe an.

a) Das neutrale Ammoniumsalz.

Bei genauer Wiederholung der von Barbieri angegebenen Darstellungsweise erhielt ich auch ein Ammoniumsalz der 12-Molybdänsäuregrenzreihe, aber mit einem anderen Wassergehalt als Barbieri $(NH_4)_8 [Ce(Mo_2O_7)_6] 12 H_2O$. Wesentlich zum Gelingen des Versuches war, das Salz nicht mit Wasser, sondern vielleicht mit Ammoniumnitrat auszuwaschen, weil es sonst hydrolytisch gespalten wurde.

Die Analyse dieser Verbindung machte einige Schwierigkeiten, die zum Teil darauf beruhten, daß die Trennung von Cer und Molybdän leicht unvollständig ist, worauf schon Schwer[24] hingewiesen hat, da das durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd ausgefällte Cerdioxyd oft Molybdänsäure einschließt, zum Teil aber bei den vorliegenden Verbindungen des vierwertigen Cers durch ihre Löslichkeits-

23. Barbieri, Rend. del Sinc. 1914. 810.

24. Schwer, Diss. Berlin, 1914.

verhältnisse hervorgerufen wird. Versuchte man nämlich das Salz in conc. Salzsäure zu lösen, wobei durch die Reduktion des Cerdioxyds sich Chlor entwickelte, so fielen unlösliche Molybdänate aus. In stark verdünnter Säure dagegen waren die Salze bei geringem Erwärmen löslich, doch trat beim Kochen der Lösung durch die Hydrolyse wiederum die Ausscheidung unlöslicher Verbindungen ein. Nach mannigfach vergeblichen Versuchen erwiesen sich die folgenden beiden Methoden der Analyse als zweckentsprechend.

1. Das Salz wurde mit Salzsäure und Ammoniumjodid reduziert und gelöst. Aus dieser Lösung ließ sich dann bei zweimaliger Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak das Cer quantitativ als Hydroxyd von dem Molybdän trennen. Aus dem Filtrate wurde das Molybdän wie gewöhnlich mit Ammoniumsulfid und Schwefelsäure bestimmt.

2. Durch eine Chlordestillation nach Bunsen wurde der Cergehalt bestimmt, da nur das Cer, nicht aber das Molybdän durch Salzsäure reduziert wird. Bei einem Zusatz von Kaliumjodid vor der Destillation wird sowohl das Cer als auch das sechswertige Molybdän zu vierwertigem durch die entstehende Jodwasserstoffsäure reduziert, was man daraus erkennt, daß die Lösung klar und hellgrün wird. Aus der Differenz beider Werte erhält man den Molybdängehalt. Bei der Ausführung dieser Bestimmung mußte man darauf achten, daß das zur Destillation verwandte Salz nicht mit Ammoniumnitrat ausgewaschen worden war, da die anhaftende Salpetersäure die Jodwasserstoffsäure der Vorlage oxydiert. Die auf diese Weise gemachten Analysen ergaben die folgenden Werte, bei Anwendung einer Thiosulfatlösung vom Titer 6,934.

Angew. Subst.	Erh.	Ber.
0,9629 g	8,1 ccm	6,44% CeO_2
0,9742 g	8,2 ccm	6,36% CeO_2
0,1244 g	15,9 ccm	75,21% MoO_3
0,1722 g	22,0 ccm	75,19% MoO_3
0,1787 g	0,1340 g MoO_3	74,99%

Das Salz hatte also die Zusammensetzung:

$4\,(NH_4)_8O\,.\,CeO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,12\,H_2O$

	Ber.	Gef.
$4\,(NH_4)_2O$	8,95%	8,78%
CeO_2	7,40%	6,40%
$12\,MoO_3$	74,35%	75,13%
$12\,H_2O$ (aus Diff.)	9,36	

b) Das saure Ammoniumsalz.

Zur Darstellung des sauren Ammoniumsalzes wurde das Neutralsalz so lange mit sehr stark verdünnter Salpetersäure geschüttelt, bis sich alle Nadeln in gelbe viereckige Tafeln umgesetzt hatten. Die gelbe Lösung wurde solange mit Ammoniumnitrat versetzt, bis sie ganz farblos geworden und alles ausgefällt war.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angew. Subst.	Gef.	Ber.
0,4816 g	titriert 11,7 ccm H_2SO_4 (Titer 4,81)	6,19% $(NH_4)_2O$
0,2323 g	titriert 5,3 ccm	5,80% $(NH_4)_2O$
0,4512 g	0,0435 g CeO_2	9,64% CeO_2
0,4512 g	0,3177 g MoO_3	70,42% MoO_3
0,7793 g	0,0740 g CeO_2	9,49% CeO_2
0,1559 g	0,1102 g MoO_3	70,71% MoO_3

Daraus berechnet sich die Formel:

$2\,(NH_4)_2O\,.\,CeO_2\,.\,8\,MoO_3\,.\,13\,H_2O$

		Ber.	Gef.	
$2\,(NH_4)_7O$	104	6,26%	6,19%	5,80%
CeO_2	172	10,35%	9,64%	9,49%
$8\,MoO_3$	1152	69,32%	70,42%	70,71%
$13\,H_2O$	232	14,08%		

Es zeigt sich also, abweichend von den Angaben von Barbieri, daß bei der Abspaltung von Basis sich das komplexe Anion zersetzt.

c) Natriummolybdänsäurecerit.

Das Natriumsalz wurde dargestellt, indem eine siedende

Lösung von 15 g Natriumparamolybdänat in 100 ccm Wasser mit einer Lösung von 2 g Cersulfat in 50 ccm Wasser versetzt wurde. Das auf diese Weise erhaltene Salz hatte die folgende Zusammensetzung:

$$3\,Na_2O\,.\,CeO_2\,.\,8\,MoO_3\,.\,10\,H_2O$$

Das Cersulfat für diese Versuche hatte mir Herr Prof. Rosenheim freundlichst dargestellt, indem er Cerdioxyd, das durch Glühen aus Cerammoniumnitrat gewonnen worden war, in conc. Schwefelsäure löste und nach dem Eindampfen das Salz auskristallisieren ließ. In lauwarmem Wasser war das Cersulfat bis auf eine kleine Trübung leicht löslich. Bei starkem Erhitzen bildeten sich unlösliche Sulfate.

Zur Natriumbestimmung wurde das Natriummolybdänsäurecerit mit Ammoniumjodid und Salzsäure gelöst. Die fast vollständig mit Ammoniak neutralisierte Lösung wurde solange mit chemisch reinem Bariumhydroxyd versetzt, bis sie alkalisch geworden und auf diese Weise das Cer und Molybdän gefällt worden war. Das überschüssige Barium wurde nach der Filtration mit Schwefelsäure entfernt. Nachdem vom Bariumsulfat abfiltriert worden war, wurde die Lösung eingedampft und das Natriumsulfat zuletzt in der Alkalischale geglüht und gewogen. Die Bestimmung des Cers und Molybdäns erfolgte ebenso wie bei dem vorher besprochenen Ammoniumsalz.

Die Analyse ergab die folgenden Werte:

Angew. Subst.	Gef.	Ber.
0,5819 g	0,1451 g Na_2SO_4	10,88% Na_2O
0,5976 g	0,1513 g Na_2SO_4	11,05% Na_2O
0,9062 g	0,0917 g CeO_2	10,19% CeO_2
0,1800 g	0,1226 g MoO_3	68,05% MoO_3
0,9832 g	0,0940 g CeO_2	9,86% CeO_2
0,1906 g	0,1295 g MoO_3	67,90% MoO_3

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$3\,Na_2O\,.\,CeO_2\,.\,8\,MoO_3\,.\,10\,H_2O$$

		Ber.	Gef.	
$3\,Na_2O$	186	11,00%	11,05%	10,88%
CeO_2	172	10,16%	10,19%	9,86%
$8\,MoO_3$	1152	68,17%	68,06%	67,90%
$10\,H_2O$	180	10,65%		

Sowohl in dem sauren Ammoniumsalz als auch in dem Natriumsalz ist also das Verhältnis von Cer : Molybdän wie 1:8, ein Verhältnis, das wir bei einigen Theoriten und Manganiten wieder finden werden.

Es zeigt sich also auch hier, daß das Anion sehr unbeständig ist und nur bei dem schwer löslichen, neutralen Ammoniumsalz eine unzersetzte Verbindung der 12-Molybdänsäurecerite existiert.

2. Verbindungen des dreiwertigen Cers.

Sowohl Barbieri[25] als auch H. Schwer[26] hatten beobachtet, daß beim Eintragen einer Cerosalzlösung in eine Lösung von Ammoniummolybdänat eine starke Färbung der Lösung eintrete und rote Verbindungen auskristallisierten. Die Färbung der Flüssigkeit sowie des Salzes, die nicht dem farblosen Ceroion entspricht, ließ darauf schließen, daß Komplexbildung eingetreten sei. Es schien möglich, daß hier, wie es in zahlreichen anderen Fällen bei Komplexbildung geschieht, das dreiwertige Centralatom in das vierwertige übergehe. Die Analysen von Barbieri und Schwer haben diese Möglichkeit nicht bestätigt, sondern haben zu der Formel: $3\,(NH_4)_2O\,.\,Ce_2O_3\,.\,14\,MoO_3\,.\,24\,H_2O$ geführt.

Die Nachprüfung dieser Angaben zeigte, daß der Cergehalt dieser gut kristallisierten Substanz ganz von der Menge des bei der Darstellung zugesetzten Cerosalzes abhing. Barbieri und Schwer waren zu denselben Cersalzen gelangt, da sie ganz dieselben Mengen von beiden Stoffen angewandt

25. Barbieti, Rend. Acc. Sinc. 1908, 1911.

26. l. c.

hattenn. Setzte man zu einer conc. Lösung von Ammoniummolybdänat in der Kälte eine conc. Ceronitratlösung zu, so fiel bei Zugabe jedes Tropfens ein Niederschlag aus, der sich beim Umrühren mit tiefroter Farbe löste, solange die Lösung noch nicht mit Cersalz gesättigt war. Beim Abkühlen der Lösung in Eis fielen große Mengen des gut kristallisierten hellbraunen Salzes Ia (Nadeln) aus. Aus dem Filtrat dieser Verbindungen erhielt man bei weiterem Zusatz von Ceronitrat etwas heller gefärbte Kristalle I b, die sich nicht mehr lösten. Bei einer Wiederholung desselben Versuches hatten die Salze die Zusammensetzung II a und II b. Wurde das Ammoniummolybdänat durch einmaligen Zusatz des Cerosalzes mit diesem übersättigt, so erhielt man das Salz III. Alle fünf Salze waren kristallinisch einheitlich.

Ia $3\,(NH_4)_2O\,.\,Ce_2O_3\,.\,12\,MoO_3\,.\,18\,H_2O$
Ib $(NH_4)_2O\,.\,Ce_2O_3\,.\,8\,MoO_3\,.\,23\,H_2O$
II a $3\,(NH_4)_2O\,.\,Ce_2O_3\,.\,10\,MoO_3\,.\,35\,H_2O$
II b $2\,(NH_4)_2O\,.\,Ce_2O_3\,.\,9\,MoO_3\,.\,33\,H_2O$
III $2\,(NH_4)_2O\,.\,Ce_2O_3\,.\,10\,MoO_3\,.\,20\,H_2O$

Zur Analyse wurden die Salze in Salzsäure gelöst, das Cer durch zweimaliges Fällen mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak vom Molybdän getrennt und dieses sowie der Ammoniak wie in den anderen Analysen bestimmt. Der Titer der Schwefelsäure betrug 4,807.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

	Angew. Subst.	Gef.	Ber.
Ia	0,9440 g	0,1319 g CeO_2	13,31 % Ce_2O_3
	0,1888 g	0,1268 g MoO_3	67,42 % MoO_3
	0,6792 g	0,0891 g CeO_2	12,50 % Ce_2O_3
	0,1358 g	0,0910 g MoO_3	66,99 % MoO_3
	0,5118 g	titr. 12,3 ccm H_2SO_4	6,13 % $(NH_4)_2O$
	0,5387 g	titr. 13,1 ccm H_2SO_4	6,32 % $(NH_4)_2O$
Ib	0,5005 g	0,0884 g CeO_2	16,84 % Ce_2O_3
	0,1334 g	0,0772 g MoO_3	57,98 % MoO_3
	0,7288 g	0,1360 g CeO_2	17,78 % Ce_2O_3
	0,1658 g	0,0845 g MoO_3	57,98 % MoO_3

	Angew. Subst.	Gef.	Ber.
	0,4526 g	5,31 ccm H_2SO_4	3,10% $(NH_4)_2O$
	0,5741 g	6,46 ccm H_2SO_4	2,87% $(NH_4)_2O$
II a	0,7894 g	0,1065 g CeO_2	12,86% Ce_2O_3
	0,1779 g	0,0883 g MoO_3	56,08% MoO_3
	0,6218 g	0,0960 g CeO_2	14,72% Ce_2O_3
	0,5248 g	12,6 ccm H_2SO_4	5,98% $(NH_4)_2O$
	0,7378 g	17,1 ccm H_2SO_4	5,91% $(NH)_4O_2$
II b	1,0532 g	0,1553 g CeO_2	14,06% Ce_2O_3
	1,0532 g	0,6011 g MoO_3	56,16% MoO_3
	1,0339 g	16,15 ccm H_2SO_4	3,98% $(NH_4)_2O$
	0,9928 g	15,5 ccm H_2SO_4	3,98% $(NH_4)_2O$
III	1,1354 g	0,1799 g CeO_2	15,10% Ce_2O_3
	0,4542 g	0,2923 g MoO_3	64,34% MoO_3
	0,9053 g	0,1473 g CeO_2	15,51% Ce_2O_3
	0,1811 g	0,1167 g MoO_3	64,28% MoO_3
	0,5732 g	10,2 ccm H_2SO_4	4,54% $(NH_4)_2O$
	0,8257 g	14,37 ccm H_2SO_4	4,44% $(NH_4)_2O$

Aus diesen Werten berechnen sich die obigen Formeln:

			Ber.	Gef.	
I a	$3(NH_4)_2O$	156	6,15%	6,13%	6,32%
	Ce_2O_3	328	12,93%	13,31%	12,50%
	$12MoO_3$	1728	68,14%	67,42%	66,99%
	$18H_2O$	324	12,78%		
I b	$(NH_4)_2O$	52	2,68%	2,87%	3,10%
	Ce_2O_3	328	16,86%	17,78%	16,84%
	$8MoO_3$	1152	59,22%	57,98%	57,98%
	$23H_2O$	414	21,23%		
II a	$3(NH_4)_2O$	156	6,08%	5,98%	5,91%
	Ce_2O_3	328	12,84%	12,86%	14,72%
	$10MoO_3$	1440	56,39%	56,08%	
	$35H_2O$	630	24,65%		
II b	$2(NH_4)_2O$	104	4,49%	3,98%	
	Ce_2O_3	328	14,13%	14,06%	
	$9MoO_3$	1296	55,85%	56,16%	
	$33H_2O$	594	25,53%		

			Ber.	Gef.	
III	$2(NH_4)_2O$	104	4,66%	4,54%	4,44%
	Ce_2O_3	828	14,71%	15,10%	15,51%
	$10\,MoO_3$	1440	64,51%	64,34%	64,28%
	$20\,H_2O$	360	16,13%		

Aus diesen Versuchen erkennt man, daß die Molybdänsäureverbindungen des dreiwertigen Cers ihren Eigenschaften nach unzweifelhaft komplexe Verbindungen sind, jedoch eine mit den Mengen der angewandten Substanzen wechselnde Zusammensetzung besitzen. Ob, wie bei den Zinn-, Titan- und Zirkonverbindungen, hier Kolloidverbindungen vorliegen, oder ob hier isomorphe Mischungen anzunehmen sind, muß dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist bei der Bildung der komplexen Verbindung eine Oxydation des dreiwertigen zum vierwertigen Cer nicht eingetreten, was schon daraus hervorgeht, daß die Komplexsalze der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Cers sich in ihren Eigenschaften unterscheiden, so z. B. in der Farbe und in der Löslichkeit.

VI. Molybdänsäurethorite.

Barbieri[27] hat Thoriumverbindungen beschrieben, die den von ihm untersuchten Molybdänaten des vierwertigen Cers analog sind. Er erhielt aus Thoriumsulfat und Ammoniummolybdänat das neutrale Ammoniumsalz von der Formel $(NH_4)_8\,[Th(Mo_2O_7)_6]\,8\,H_2O$ und gewann durch Ausfällen aus seiner sauren Lösung mit Ammoniumnitrat $(NH_4)_6H_2\,[Th(Mo_2O_7)_6]\,11\,H_2O$ und durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat nach dem Trocknen bei 120° $Ag_8\,[Th(Mo_2O_7]_6$. Barbieri erhielt ferner das Natriumsalz $Na_8\,[Th(Mo_2O_7)_6]\,15\,H_2O$, wenn er anstatt des Ammoniummolybdänats bei der Darstellung der zuerst erwähnten Verbindung Natriumparamolybdänat verwandte. Aus diesem stellte er das saure Salz $(Na)_6H_2(Th(Mo_2O_7)\,11\,H_2O$ dar. Alle

27. Barbieri, Rend. Acc. Sinc. XXII, 1a (1913) 781.

von ihm untersuchten Salze sind also beständige Verbindungen der 12-Molybdänsäurereihe.

a) Das neutrale Ammoniumsalz.

Die Darstellung des neutralen Ammoniumsalzes geschah genau nach den Angaben von Barbieri. 2 g Thoriumsulfat, die in 40 ccm warmem Wasser gelöst worden waren, wurden in die Lösung von 15 g Ammoniummolybdänat in 50 ccm Wasser getropft. Sofort erhielt man einen amorphen Niederschlag, der solange gekocht wurde, bis er sich vollkommen in weiße Nadeln umgesetzt hatte. Das Salz hatte die von Barbieri angegebene Zusammensetzung.

Zur Analyse wurde das Ammoniumthorit in conc. Salzsäure gelöst. Die stark verdünnte Sösung wurde in der Siedehitze mit Oxalsäure versetzt. Beim Erkalten fiel das Cer quantitativ als Oxalat aus und wurde nach starkem Glühen als Oxyd gewogen. Aus dem Filtrat wurde das Molybdän wie bei den anderen Analysen bestimmt.

Ich erhielt folgende Resultate:

Angew. Subst.	Gef.	Ber.
0,5166 g	0,0575 g ThO_2	11,11% ThO_2
0,5166 g	0,3807 g MoO_3	73,70% MoO_3
0,5245 g	0,0592 g ThO_2	11,29% ThO_2
0,5245 g	0,3815 g MoO_3	72,88% MoO_3
0,3716 g	12,5 ccm H_2SO_4 0,1 norm.	8,74% $(NH_4)_2O$
0,3776 g	12,7 ccm H_2SO_4 0,1 norm.	8,75% $(NH_4)_2O$

Daraus berechnet sich die Formel:

$(NH_4)_8(Th(Mo_2O_7)_6\,8\,H_2O$

		Ber.	Gef. im Mittel
$4\,(NH_4)_2O$	208	8,88%	8,74%
ThO_2	264	11,26%	11,20%
$12\,MoO_3$	1728	73,72%	73,29%
$8\,H_2O$	144	6,27%	

b) Das saure Ammoniumsalz

Das saure Ammoniummolybdänsäurethorit wurde ebenso gewonnen, wie die saure Cerverbindung, indem das neu-

trale Salz solange mit HNO_3 geschüttelt wurde, bis sich alle Nadeln in prismatische Plättchen verwandelt hatten. Der durch die überschüssige Säure gelöste Niederschlag wurde auch hier mit festem Ammoniumnitrat ausgefällt. Ebenso zeigte sich wie bei dem Cersalz die Unbeständigkeit des Komplexes, so daß Zersetzung unter Abspaltung von Molybdänsäureresten eintrat. Die Zusammensetzung des Salzes war: $2\,(NH_4)_2O\,.\,ThO_2\,.\,10\,MoO_3\,.\,15\,H_2O$.

Die Analyse führte zu den folgenden Werten bei der Anwendung von H_2SO_4 vom Titer 4,71.

Angew. Subst.	Gef.	Ber.
0,8886 g	0,1169 g ThO_2	13,15% ThO_2
0,1377 g	0,1212 g MoO_3	68,14% MoO_3
0,5248 g	0,0688 g ThO_2	13,11% ThO_2
0,1049 g	0,0703 g MoO_3	66,98% MoO_3
0,5534 g	11,10 ccm H_2SO_4	5,11% $(NH_4)_2O$
0,6824 g	13,44 ccm H_2SO_4	4,97% $(NH_4)_2O$

Daraus berechnet sich:

		Ber.	Gef. im Mittel
$2\,(NH_4)_2O$	104	5,00%	5,04%
ThO_2	264	12,72%	13,13%
$10\,MoO_3$	1440	69,28%	67,06%
$15\,H_2O$	270	12,99%	

c) Natriummolybdänsäurethorit.

Das Natriumsalz wurde genau nach den Angaben von Barbieri mehrere Male dargestellt. Nur einmal (I) erhielt ich auch die von Barbieri beschriebene Verbindung. Bei Wiederholungen desselben Versuches wurden jedesmal andere Ergebnisse erzielt. Da ein von mir erhaltenes Salz zur Analyse nicht ausreichte, war Herr Prof. Rosenheim so freundlich, mir ein von ihm dargestelltes Präparat zu übergeben. Dieses zeigte die Formel II. Eine zweite, von Herrn Prof Rosenheim gewonnene und analysierte Substanz ergab die Zusammensetzung III. Die Formeln dieser drei Verbindungen waren die folgenden:

I $Na_8 . [Th(MoO_7)_6] . 15\,H_2O$
II $3\,Na_2O . ThO_2 . 9\,MoO_3 . 10\,H_2O$
III $4\,Na_2O . ThO_2 . 8\,MoO_3 . 12\,H_2O$

Die Analysen dieser Verbindungen ergaben folgende Werte:

	Angew. Subst.	Gef.	Ber.
I	0,6706 g	0,1577 g Na_2SO_4	10,27% Na_2O
	0,7160 g	0,1798 g Na_2SO_4	10,96% Na_2O
	0,8934 g	0,0981 g ThO_2	11,04% ThO_2
	0,1787 g	0,1224 g MoO_3	68,50% MoO_3
	0,6205 g	0,0711 g ThO_2	11,46% ThO_2
	0,1241 g	0,0846 g MoO_3	68,16% MoO_3
II	0,4372 g	0,0921 g Na_2SO_4	9,27% Na_2O
	0,4482 g	0,0930 g Na_2SO_4	9,06% Na_2O
	0,5773 g	0,0858 g ThO_2	14,86% ThO_2
	0,2309 g	0,1525 g MoO_3	66,03% MoO_3
	0,2309 g	0,1554 g MoO_3	67,31% MoO_3
	0,5259 g	0,0783 g ThO_2	14,89% ThO_2
III	0,9845 g	0,1394 g ThO_2	14,16% ThO_2
	0,1969 g	0,1144 g MoO_3	58,09% MoO_3
	1,0950 g	0,1546 g ThO_2	14,11% ThO_2
	0,2190 g	0,1376 g MoO_3	61,48% MoO_3
	0,2190 g	0,0608 g Na_2SO_4	12,12% Na_2O

Aus diesen Werten lassen sich folgendermaßen die obenstehenden Formeln ableiten:

			Ber.	Gef.	
I	$4\,Na_2O$	248	9,88%	10,27%	10,96%
	ThO_2	264	10,52%	11,04%	11,46%
	$12\,MoO_3$	1728	68,84%	68,56%	68,14%
	$15\,H_2O$	270	10,72%		
II	$3\,Na_2O$	186	9,66%	9,27%	9,06%
	ThO_2	264	13,71%	14,86%	14,89%
	$9\,MoO_3$	1296	67,32%	67,31%	66,03%
	$10\,H_2O$	180	9,31%		

			Ber.	Gef.	
III	$4Na_2O$	248	13,19%	12,12%	
	ThO_2	264	14,04%	14,1%	14,16%
	$8MoO_3$	1152	61,28%	61,48%	
	$12H_2O$	216	11,49%		

Ein Versuch, aus dem Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung mit Guanidiniumchlorid das Guanidiniumsalz zu erhalten, scheiterte, da die Verbindung nach mehrstündigem Schütteln noch einen bedeutenden Ammoniakgehalt aufwies.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß es sowohl ein neutrales Ammonium- als auch ein neutrales Natriumthorit der 12-Molybdänsäurereihe gibt, daß aber nur das erstere beständig ist, während bei dem Natriumsalz ebenso wie bei dem sauren Ammoniumsalz und den früher beschriebenen Ceriten sehr leicht eine Spaltung eintritt. Auch bei diesen Verbindungen läßt es sich nicht mit Sicherheit sagen, ob es sich um kolloidale Eigenschafetn oder Isomorphismus handle, oder ob hydrolytische Einflüsse mitsprechen.

VII. Molybdänsäuremanganite.

Im Anschluß an die bisherigen Versuche, die sich auf Heterepolymolybdänate erstreckten, deren Zentralatom die vierwertigen Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems bilden, wurden noch die entsprechenden Verbindungen des vierwertigen Mangans zum Vergleich herangezogen. Diese von Friedheim und Samelsohn[28] in irreführender Weise als Perganmolybdate bezeichneten Verbindungen sind schon mehrfach sehr eingehend untersucht worden, da sich ihre eigentümlich wechselnde Zusammensetzung bisher nicht hat aufklären lassen. Andeutungen für ihre Existenz hat zuerst Struve[29] aufgefunden, der bei der

28. Friedheim u. Samelsohn, Zeitschrr. f. anorg. Chem. XXIV, 65—105,

29. Struve, Journ. prakt. Chem. sé 1, 61, 449.

Untersuchung der komplexen Molybdänate der dreiwertigen Elemente vergeblich versucht hat, entsprechende Verbindungen des Mangans darzustellen. Erst Péchard[30] hat durch Einwirken von Permanganat auf Molybdänate eine Reihe schön kristallisierter Verbindungen erhalten, denen er die allgemeine Formel $3\,R_2O\,.\,MnO_2\,.\,12\,MoO_3 + x\,H_2O$ zuschrieb. Rosenheim und Itzig[31] haben dann für ein Ammonium- und ein Kaliumsalz eine andere als die von Péchard angegebene Zusammensetzung gefunden. Später sind die Molybdänsäuremanganite ausführlich von Friedheim und Samelsohn[32] und Allemann[33] studiert worden.

Die allgemeine Darstellungsmethode dieser Verbindungen beruht darauf, daß man entweder höher oxydierte Manganverbindungen, wie Permanganate, auf Molybdänate einwirken läßt und sie dabei durch schwache Reduktionsmittel, wie Alkohol, reduziert, oder zweiwertige Manganverbindungen unter Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffperoxyd oder Ammoniumpersulfat, anwendet. Man gewinnt dann stets in der Kristallform ziemlich gleiche, in der Färbung zwischen gelb und tiefrot wechselnde Salze, deren komplexes Anion auf 1 Molekül vierwertigen Mangans, wie Friedheim und seine Mitarbeiter gefunden haben, zwischen 7 und 11 Molekülen wechselnde Mengen Molybdäntrioxyd enthält. Die Versuchsbedingungen für die Darstellung der einzelnen Salze unterscheiden sich kaum und demgemäß ist die Gewinnung der einzelnen Salze in jedem Falle kaum wieder zu erreichen, sondern scheinbar von Zufälligkeiten abhängig. Bisher sind nur Kalium- und Ammoniumsalze und Doppelsalze beider Verbindungsreihen dargestellt worden. Allemann nimmt dann ferner in einer Reihe von Verbindungen, gestützt auf die Wertigkeit des Mangans,

30. Péchard, Compt. rend. 125, 29—31.

31. Rosenheim u. Itzig, Zeitschr. f. anorg. Chem. XVI, 77-82.

32. l. c.

33. Allemann, Diss. Bern, 1904.

an, daß ein Teil desselben zweiwertig als Kation enthalten sei, eine Annahme, die aber, angesichts der analytisch gefundenen geringen Mengen, kaum haltbar zu sein scheint.

In den folgenden Versuchen sollte zunächst festgestellt werden, ob diese Verbindungen drei- oder vierwertiges Mangan enthielten. Zu diesem Zwecke wurden die Lösungen von Molybdänaten und Kaliummanganicyannid zusammengebracht und dann die Zusammensetzung einiger Kalium- und Ammoniumverbindungen erneut ermittelt. Endlich wurde versucht, Natrium- und Guanidiniummanganite zu erhalten, die bisher noch nicht dargestellt worden waren.

1. Das Ammoniumsalz.

Wurde 1 Molekül Kaliummangancyanid zu einer conc. Lösung von Ammoniummolybdänat hinzugefügt, so trat sofort unter heftiger Cyanwasserstoffentwicklung Umsetzung ein. Nach längerem Stehen erhielten wir eine gute Ausbeute roter Kristalle. Das Salz löste sich in warmem Wasser mit braunroter Farbe und fiel in der Kälte als hellrotes Kristallpulver aus. Unter dem Mikroskop zeigte es sich, daß wir ein Gemisch von gelben und weißen Molybdänatkristallen erhalten hatten. Kochte man dieses Salzgemisch in der roten Mutterlauge auf, so wurde die Lösung farblos und die Kristalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als einheitliche reguläre Kristalle von der Formel I $(NH_4)\,4\,H_4\left[\,Mn\begin{matrix}(MoO_4)_4\\O_2\end{matrix}\right]\,8\,H_2O$. Wurde dieses Salz mit Wasser gekocht, so schied sich ein braunrotes Zersetzungsprodukt ab, das neben viel Mangan wenig Molybdän enthielt.

Bei Wiederholung desselben Verusches unter ganz gleichen Bedingungen wurde ein Salz II von derselben Kristallform erhalten, das eine andere Zusammensetzung zeigte und neben Ammonium noch Kalium enthielt. Das Verhältnis von Mangan : Molybdän war in beiden Fällen

dasselbe, nämlich wie 1:8, jedoch war die Basizität eine verschiedene

	Angew. Subst.	Erh.	Ber.
I	0,9719 g	0,0489 g Mn_3O_4	5,67% MnO_2
	0,9270 g	0,0454 g Mn_2O_3	5,58% MnO_2
	0,3888 g	0,2945 g MoO_3	75,73% MoO_3
	0,3708 g	0,2805 g MoO_3	75,67% MoO_3

Titer der Schwefelsäure 5,144, des Thiosulfats 7,896.

0,3297 g	titriert 8,4 ccm H_2SO_4	6,67% $(NH_4)_2O$	
0,2645 g	„ 6,1 „ „	6,05% „	
0,3708 g	„ 8,2 „ Thiosulf.	0,89% 0	
0,3574 g	„ 7,6 „ „	0,85% 0	
II 0,8419 g	0,0421 g Mn_3O_4	5,70% MnO_2	
0,3368 g	0,2551 g MoO_3	75,86% MoO_3	
0,8951 g	0,0410 g Mn_3O_4	5,22% MnO_2	
0,3580 g	0,2698 g MoO_3	75,41% MoO_3	
0,4579 g	0,0540 g H_2O	11,79% H_2O	
0,3526 g	titriert 5,8 ccm H_2SO_4	4,41% $(NH_4)_2O$	
0,3217 g	„ 5,1 „ „	4,28% „	
0,8749 g	„ 14,8 „ „	4,34% „	
0,3379 g	„ 7,5 „ $Na_2S_2O_3$	0,86% 0	
0,3628 g	„ 8,33 „ „	0,89% 0	

Das Wasser wurde durch Glühen im Luftstrome bestimmt, weil bei dem niedrigen Gehalt an Ammoniak anzunehmen war, daß ein Teil der Basis durch Kalium ersetzt sei.

Man konnte daraus folgende Formeln berechnen:

I $2\,(NH_4)_2O\,.\,MnO_2\,.\,8\,MoO_3\,.\,10\,H_2O$

II $(2{,}5\,(NH_4)_2O\,.\,0{,}5\,K_2O)\,.\,2\,MnO_2\,.\,16\,MoO_3\,.\,19{,}5\,H_2O$

			Ber.	Gef.	
I	$2\,(NH_4)_2O$	104	6,75%	6,67%	6,05%
	MnO_2	87	5,71%	5,67%	5,58%
	$8\,MoO_3$	1152	75,65%	75,73%	75,67%
	$10\,H_2O$	180	11,81%		
	0		1,04%	0,85%	0,89%

II $(2{,}5\,(NH_4)_2O\,.\,0{,}5\,K_2O)\,.\,2\,MnO_2\,.\,16\,MoO_3\,.\,19{,}5\,H_2O$

$2\frac{1}{2}(NH_4)_2O$	130	4,31%	4,34%	
$0{,}5\,K_2O$	47	1,56%	2,77%	(aus Diff.)
$2\,MnO_2$	174	5,80%	5,46%	
$16\,MoO_3$	2304	76,63%	75,64%	
$19{,}5\,H_2O$	351	11,68%	11,79%	

Die nächste Aufgabe bestand nun darin, ein Ammoniumsalz darzustellen, das sicher kaliumfrei war. Zu diesem Zweck wurde die Mischung der Lösung von 1 Molekül Natriumpermanganat und 1 Molekül Ammoniummolybdänat in der Hitze so lange mit Alkohol reduziert, bis die violette Permanganatfärbung in braunrot umgeschlagen war. Dann wurde mit Ammoniumnitrat ausgesalzt. Wir erhielten eine ebenso aussehende, aber anders zusammengesetzte Verbindung, deren Analyse folgende Resultate gab:

0,8760 g	0,0429 g Mn_3O_4	5,57%	MnO_2
0,3504 g	0,1388 g MoO_3	78,77%	MoO_3
0,8112 g	0,0396 g Mo_3O_4	5,57%	MnO_2
0,3245 g	0,1283 g MoO_3	78,95%	MoO_3
0,2558 g	titr. 9,62 ccm H_2SO_4	10,00%	$(NH_4)_2O$
0,2287 g	„ 8,18 „ „	9,56%	„

Die Formel lautet also:

$$3\,(NH_4)_2O\,.\,MnO_2\,.\,9\,MoO_3\,.\,6\,H_2O$$

		Ber.	Gef.	
$3\,(NH_4)_2O$	156	9,57%	9,78%	
MnO_2	87	5,28%	5,57%	
$9\,MoO_3$	1196	78,70%	78,86%	
$6\,H_2O$	108	6,55%	5,79%	(Diff.)

Es zeigt sich also bei Ammoniummanganiten dieselbe Unbeständigkeit, die ich bei den Molybdänaten der übrigen vierwertigen Elemente erwiesen habe, und die mit den vielen verschiedenen Werten, die Friedheim und seine Mitarbeiter erhalten haben, im Einklang stehen.

2. Das Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz wurde genau nach den Angaben von

Rosenheim und Itzig dargestellt, indem Natriumparamolybdänatlösung in der Siedehitze mit Natriumpermanganatlösung versetzt und mit Alkohol reduziert wurde. Das Kaliumsalz wurde aus der klaren, tiefroten Lösung durch doppelte Umsetzung mit Kaliumchlorid als schön ausgebildetes, mirkoskopisches, reguläres Kristall von hellroter Farbe erhalten. Das Salz war ebenso zusammengesetzt wie das von Rosenheim und Itzig dargestellte. Die Analyse wurde folgendermaßen ausgeführt: Nachdem das Mangan durch zweimaliges Fällen mit Ammoniak und das Molybdän mit Schwefelammonium und Schwefelsäure bestimmt waren, wurde das Kalium aus dem eingedampften Filtrat als Sulfat gewogen.

Angew. Subst.	Gef.	Ber.
0,7860 g	0,0391 g Mn_3O_4	5,72% MnO_2
0,7860 g	0,5648 g MoO_3	71,86% MoO_3
0,7860 g	0,2356 g K_2SO_4	16,20% K_2O
0,9156 g	0,0448 g Mn_3O_4	5,58% MnO_2
0,1726 g	0,1240 g MoO_3	71,38% MoO_3

Während Rosenheim und Itzig aus der Formel:

$$3\,K_2O\,.\,MnO_2\,.\,8\,MoO_3\,.\,15\,H_2O$$

die Werte berechneten:

$3\,K_2O$	17,50%
MnO_2	5,40%
$8\,MoO_3$	71,52%
$15\,H_2O$:	5,58%

3. Das Natriumsalz.

Wurde bei der Darstellung des Kaliumsalzes 1 Molekül Natriumparamolybdänat mit 2 Molekülen Natriumpermanganat versetzt und mit Alkohol reduziert, so fiel ein brauner Niederschlag aus, der von den früheren Autoren als ein Manganoxyd mit adsorbiertem Molybdän gedeutet worden war. Da er sich aber im Wasesr mit tiefroter Farbe löste, wurde er weiter untersucht. Zu diesem Zweck wurden wechselnde Mengen von Permanganat zu der siedenden Molybdänatlösung hinzugefügt und jedesmal derselbe Niederschlag er-

halten, der nach dem Umkristallisieren aus Wasser die Analyse I lieferte. Dasselbe Resultat wurde auch erzielt, wenn man die Lösung von 1 Molekül Molybdänat und 2 Molekülen Permanganat nach dem Reduzieren auf ein kleines Volumen eindampfte. Die Lösung erstarrte in der Kälte zu einer dunkelbraunen Masse, die unter dem Mikroskop undeutliche braune Kristalle neben weißen Nadeln zeigte. Deshalb wurde die ganze Masse aus Wasser umkristallisiert. Der nun ausfallende Niederschlag war von so schleimiger Konsistenz, daß er nicht filtriert werden konnte. Deshalb wurde er durch Zentrifugieren zum Absitzen gebracht und dann die Lauge abgegossen. Der Niederschlag wurde auf Ton getrocknet und ergab das mikrokristallinische Salz II, in dem ebenfalls das Verhältnis von Mangan zu Molybdän wie 1:1 war. Die Analysen ergaben die folgenden Werte:

	Angew. Subst.	Gef.	Ber.
I	0,5325 g	0,1248 g Mn_3O_4	26,93% MnO_2
	0,5325 g	0,2091 g MoO_3	39,27% MoO_3
	0,5241 g	0,1219 g Mn_3O_4	26,51% MnO_2
	0,5241 g	0,2013 g MoO_3	38,41% MoO_3
	0,5087 g	0,2775 g Na_2SO_4	23,81% Na_2O
	0,6997 g	0,3548 g Na_2SO_4	22,14% Na_2O
	0,0963 g	11,8 ccm $Na_2S_2O_3$	4,75% O 25,82% MnO_2
II	0,6811 g	0,1539 g Mn_3O_4	25,76% MnO_2
	0,2724 g	0,1082 g MoO_3	39,71% MoO_3
	0,5093 g	57,35 ccm $Na_2S_2O_3$	4,50% O 24,46% MnO_2
	0,2254 g	27,4 „ „	4,86% O 26,74% „

Daraus ergibt sich die Formel:

$$4\,Na_2O\,.\,3\,MnO_2\,.\,3\,MoO_3\,.\,9\,H_2O$$

		Ber.	Gef.	
			Mittel I	II
1,33 Na_2O	83	22,56%	22,97%	
MnO_2	87	23,64%	26,72%	25,75%
MoO_3	144	39,13%	38,84%	39,71%
$3\,H_2O$	54	14,67%		

Also könnte man das Salz als Manganitmolybdänat an-

sehen mit der Formel $Na_8 \left[H_2 \begin{matrix}(MnO_3)_3\\(MoO_4)_3\end{matrix}\right] 7\,H_2$. Jedoch ist eher anzunehmen, daß es sich hier um ein Adsorptionsprodukt handle, da die Lösung des Salzes die Eigenschaften der vorher beschriebenen Reihe hat, nämlich die dunkelrote Farbe und durch doppelte Umsetzung das Kaliumsalz ergibt und das Salz selbst kolloidale Eigenschaften zeigt.

Da sich diese Lösungen zu Umsetzungen eigneten, wurde versucht, durch Hinzufügen von Bariumnitrat das Bariumsalz darzustellen. Der Versuch scheiterte daran, daß sofort das schwerlösliche Bariummolybdänat ausfiel. Günstiger gestalteten sich die Bedingungen bei dem Guadiniumsalz.

4. Das Guadiniumsalz.

I. Aus der reduzierten Lösung von 1 Molekül Natriummolybdänat mit zwei Molekülen Natriumpermanganat wurden nach dem Filtrieren des überschüssigen Natriummanganimolybdänats durch Zusatz von Guanidiniumchlorid braune reguläre Kristalle der Zusammensetzung

$$3\,(CN_3H_6)_2O\;MnO_2\;9\,MoO_3\;6\,H_2O$$

erhalten.

Bei der ersten Darstellung war das anfangs ausfallende Salz mit weißen Molybdänatnadeln verunreinigt, sodaß diese durch Kochen des Salzes mit Wasser entfernt werden werden mußten. Bei nochmaliger Wiederholung des Versuches war das erhaltene violette Salz aus Wasser umkristallisierbar, ergab aber nach dem Einengen der Lösung und 24 stündigem Stehen dasselbe Salz.

II. Wandte man drei Moleküle anstatt der zwei Moleküle Natriumpermanganat an, fällte in der Kälte und wusch die Kristalle zum Lösen des Natriumsalzes mit heißem Wasser aus, so erhielt man ein violettes, glänzendes Kristallpulver, das unter dem Mikroskop dieselbe Farbe und Kristallform zeigte wie das erste Salz und auch dieselbe Zusammensetzung hatte.

$$3\,(CN_3H_6)_2O\;MnO_2\;9\,MoO_3\;6\,H_2O$$

III. Wurde zu der reduzierten Lösung von äquimolekularen Mengen von Natriummolybdänat und Natriumpermanganat in der Hitze solange Guanidiniumchloridlösung hinzugefügt, als sich noch kein Niederschlag bildete, so fiel in der Kälte ein Salz aus, das nach 24 Stunden abfiltriert, schöne mikroskopische braune Kristalle enthielt, denen noch weiße Nadeln beigemengt waren. Durch Schlemmen in der Mutterlauge ließen sich die letzteren vollkommen entfernen. Herr Prof. Rosenheim war so freundlich, mir das von ihm auf diese Weise dargestellte Salz zu übergeben, sodaß ich auch von diesem Präparat eine Analyse ausführen konnte, die zu der Formel III:

$$2{,}5\,(CN_3H_6)_2O\ MnO_2\ 8\,MoO_3\ 5\,H_2O$$

führte.

Die Analysenresultate waren folgende:

	Angew. Subst.	Gef.	Ber.
I	0,50.9 g	9,9 ccm $Na_2S_2O_3$	0,78% O 4,22% MnO_2
	0,9260 g	19,25 „ „	0,83% O 4,52% „
	0,9033 g	0,0361 g Mn_3O_4	4,57% MnO_2
	0,3613 g	0,2497 g MoO_3	69,10% MoO_3
	0,8078 g	0,0331 g Mn_3O_4	4,66% MnO_2
	0,3231 g	0,2222 g MoO_3	68,73% MoO_3
	0,2808 g	36,8 ccm N bei 18° u. 758,5 mm	21,38% $(CN_3H_6)_2O$
II	0,9368 g	0,0396 g Mn_3O_4	4,85% MnO_2
	0,3837 g	0,2538 g MoO_3	67,92% MoO_3
	0,2879 g	31,3 ccm N bei 18° u. 755 mm	20,32% $(CN_3H_6)_2O$

Beide Salze haben also annähernd die Zusammensetzung

$$3\,(CN_3H_6)_2O\ MnO_2\ 9\,MoO_3\ 6\,H_2O$$

	Ber.	Gef. I	Gef. II
$3\,(CN_3H_6)_2O$	21,53%	21,38%	20,32%
MnO_2	4,58%	4,49%	4,85%
$9\,MoO_3$	68,22%	68,91%	67,92%
$6\,H_2O$	6,67% (Diff.)		

	Angew. Subst.	Gef.	Ber.
III	0,9414 g	0,0435 g Mn_3O_4	5,27% MnO_2
	0,3766 g	0,2580 g MoO_3	68,52% MoO_3
	0,1744 g	18,7 ccm N bei 21° u. 768 mm	20,66% $(CN_3H_6)_2O$

Daraus berechnet sich die Formel:

$$2{,}5\,(CN_3H_6)_2O\;MnO_2\;8\,MoO_3\;5\,H_2O$$

		Ber.	Gef.
$2{,}5\,(CN_3H_6)_2O$	340	20,37%	20,66%
MnO_2	87	5,21%	5,27%
$8\,MoO_3$	1152	69,13%	68,52%
$5\,H_2O$	90	(5,29%)	Diff.

Aus den vielen Versuchen, die ich über die Manganite angestellt habe, geht hervor, daß es wohl das Kaliumsalz der allgemeinen Formel $3\,M_2O\,.\,MnO_2\,.\,8\,MoO_3\,.\,H_2O$ gibt, daß bei der Darstellung mit anderen Basen auch Verbindungen entstehen können, in denen sich Mangan zu Molybdän wie 1:8 verhält, daß diese aber eine andere untereinander wechselnde Basizität besitzen. Jedoch erhält man auch oft Salze mit ganz anderer Zusammensetzung. Diese Erscheinung erklärt sich aus dem Bestreben des Mangans, Molybdänatreste abzuspalten, was wiederum vielleicht aus der kolloiden Natur der Bestandteile sich ableiten läßt, oder aus der Unbeständigkeit des Anions gegen hydrolytische Einflüsse. Auf diese Weise sind auch die vielen Salze verständlich, die Friedheim und seine Mitarbeiter erhalten haben.

VIII. Gesamtübersicht über sämtliche Versuchsreihen.

Die vorstehende experimentelle Bearbeitung der Heteropolymolybdänate der vierwertigen Elemente hat gezeigt, daß die Zahl dieser Verbindungen nicht so zahlreich ist, wie man nach den älteren Literaturangaben hätte annehmen können. Die bisher als Molybdänsäuretitanate und -zir-

konate betrachteten Verbindungen waren in Wirklichkeit Siliciumverbindungen und existieren demgemäß nicht. Allerdings kann man aus den Lösungen von Titandioxyd bezw. Zirkondioxyd mit Molybdänaten Stoffe isolieren, die sowohl Titansäure bezw. Zirkondioxyd als auch Molybdänsäure enthalten. Diese haben alle äußeren Eigenschaften sowohl als auch die wechselnde Zusammensetzung von Kolloidfällungen, scheinen demgemäß als Adsorptionen von Molybdänsäure in kolloidalen Titan- bezw. Zirkondioxyd zu betrachten zu sein.

Ganz ähnlich ist das Ergebnis bei den Molybdänsäurestannaten, obgleich hier mit Wahrscheinlichkeit wenigstens eine gut kristallisierende Verbindung der Grenzreihe, das Ammoniumsalz $(NH_4)_8[Sn(Mo_2O_7)_6]\,18\,H_2O$ besteht.

Dagegen sind die Molybdänsäuresilikate unzweifelhaft Verbindungen einer stark komplexen Heteropolysäure, wie es ja auch durch die zahlreichen früheren Untersuchungen unzweifelhaft gemacht worden ist. Das Anion dieser Verbindungsreihe ist wesentlich schwächer als das der entsprechenden Wolframate, demgemäß gelang es mir nicht, die wahren achtbasischen Neutralsalze darzustellen, ohne eine hydrolytische Zersetzung des Anions hervorzurufen.

Die Heteropolymolybdänate des vierwertigen Cers und des Thoriums bilden sehr beständige achtbasische Ammoniumsalze der Zusammensetzung

$$(NH_4)_8[Ce(Mo_2O_7)_6]\,12\,H_2O$$
$$(NH_4)_8[Th(Mo_2O_7)_6]\,8\,H_2O$$

Ihre Beständigkeit wird durch die Schwerlöslichkeit bedingt. Das Anion erleidet bei Versuchen, saure Salze darzustellen, eine Zersetzung unter Abspaltung von Molybdänsäureresten und geht bei dem Cer in ein beständigeres Anion über, das auf 1 Ceratom 8 Molybdäntrioxydreste und bei dem Thorium auf 1 Thoriumatom 10 Molybdänsäurereste enthält. Auch bei diesen Verbindungsreihen zeigt

sich besonders in den Natriumsalzen die Neigung, Verbindungen wechselnder Zusammensetzung zu bilden, die sich vielleicht durch Adsorption erklären lassen.

Noch stärker tritt diese Neigung bei den Verbindungen des vierwertigen Mangans hervor, die, wie frühere Autoren schon fanden, bei gleicher Darstellungsweise in ihrer chemischen Zusammensetzung ganz außerordentlich schwanken. Bei den Untersuchungen des bisher nicht studierten Natriumsalzes dieser Reihe konnten viele Eigenschaften kolloidaler Verbindungen entdeckt werden.

Alle diese Ergebnisse zeigen nun, daß die Zusammensetzung dieser Verbindungsreihen sehr wesentlich beeinflußt werden durch die kolloidalen Eigenschaften ihrer Bestandteile. L. Wöhler und W. Engels[34] haben in einer Arbeit über die kolloidalen Eigenschaften der Molybdänsäure die Ansicht ausgesprochen, daß viele hochmolekulare Heteropolysalze, z. B. sogar das beständige Ammoniummolybdänsäurephosphat, „Adsorptionsverbindungen eines Kristalloids mit einem Kolloid wechselnder Zusammensetzung, aber mit einer ‚Maximalschwelle" seien, und daß dadurch die vielen abweichenden Resultate verschiedener Forscher zu erklären seien. Neuere Untersuchungen von A. Rosenheim und seinen Mitarbeitern haben ergeben, daß Lösungen hochmolekularer, freier Heteropolysäuren optisch nicht homogen sind und auch sonst kolloidale Eigenschaften zeigen, deren Studium noch ausgeführt wird. Die angeführte Arbeit von Wöhler und Engels zeigte, daß alle Lösungen von freier Molybdänsäure mehr oder weniger stark kolloid sind. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit Verbindungen, die neben der kolloidalen Molybdänsäure noch Stoffe enthalten, die wie SiO_2, TiO_2, ZrO_2 und SnO_2 typische Repräsentanten von Kolloiden oder wie CeO_2, ThO_2 und MnO_2 auch leicht in kolloidalen Zustand überzuführen sind. Es

34. Wöhler u. Engels, Kolloidchem. Beiheft, Bd. 1, S. 454—76 (1910),

ist demgemäß verständlich, daß gerade in dieser Reihe die kolloidalen Eigenschaften in hervorragender Weise die Zusammensetzung der Verbindungen beeinflussen, und nur in Fällen, wo die Elektroaffinität der Bestandteile besonders stark zur Komplexbildung drängt, wie bei den Molybdänsäuresilikaten, wohl definierte Molekularverbindungen entstehen.

Zusammenfassung.

Durch die vorstehenden Versuche sollte festgestellt werden, inwieweit die vierwertigen Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems zur Bildung beständiger Heteropolymolybdänate neigten. Es wurden hierbei folgende Ergebnisse erzielt:

1. Die 12-Molybdänsäuresilikate enthalten ein relativ beständiges Anion, das jedoch weniger beständig als das der von Marignac entdeckten Wolframsäuresilikate ist. Demgemäß konnten achtbasische Neutralsalze dieser Reihe nicht erhalten werden. Es wurden hier das schon bekannte Natrium- und das Ammoniumsalz dargestellt und untersucht, ferner das Guanidinium- und Silbersalz

$$(CN_3H_6)_4H_4[Si(Mo_2O_7)_6] \text{ und}$$
$$Ag_3H_5[Si(MoO_4)_6]\,3\,H_2O$$

2. Titandioxyd und Zirkondioxyd bilden mit Molybdänsäure keine wohldefinierten Heteropolyverbindungen. Die als solche in der Literatur beschriebenen Salze, welche Péchard gefunden haben will, sind Silikate, deren Entstehen auf Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien zurückzuführen ist. Titan- und Zirkondioxyd absorbieren als Kolloide Molybdänsäure aus Molybdänaten und bilden scheinbar Verbindungen wechselnder Zusammensetzung, die jedoch keine charakteristischen Eigenschaften von Heteropolysalzen zeigen.

3. Aehnlich wie Titan- und Zirkondioxyd verhält sich Zinndioxyd, jedoch gelingt es hier unter gewissen, nicht immer reproduzierbaren Versuchsbedingungen, ein kristallisiertes Salz der Zusammensetzung:

$$(NH_4)_8\,[Sn(Mo_2O_7)_6]\,15\,H_2O$$

zu isolieren und ein Salz der noch mehrfach erhaltenen Reihe $MeO_2 : MoO_3 = 1 : 8$, das Ammoniumsalz

$$NH_4 . SnO_2\,8\,MoO_3\,24\,H_2O,$$

zu erhalten.

4. Cer- und Thoriumdioxyd bilden in Uebereinstimmung mit den Angaben von Barbieri kristallisierte, neutrale Ammoniumsalze, für die aber folgende Formeln gefunden wurden:

$$(NH_4)_8\,[Ce(MoO_7)_6]\,12\,H_2O$$
$$(NH_4)_8\,[Th(Mo_2O_7)_6]\,8\,H_2O$$

Die komplexen Anionen sind nicht so beständig, wie man nach den Angaben von Barbieri annehmen konnte und spalten bei Umsetzungsversuchen sowie bei der Darstellung von Natriumverbindungen unter Umständen Molybdänreste ab. Im Gegensatz zu Barbieris Befunden wurden für die sauren Ammonium- und die Natriumsalze dieser Reihe folgende Verbindungen gefunden:

$$2\,(NH_4)_2O . CeO_2 . 8\,MoO_3 . 13\,H_2O$$
$$2\,(NH_4)_2O . ThO_2 . 10\,MoO_3 . 15\,H_2O \text{ und}$$
$$3\,Na_2O . CeO_2 . 8\,MoO_3 . 10\,H_2O$$
$$Na_8\,[Th(Mo_2O_7)_6] . 15\,H_2O \text{ oder:}$$
$$3\,Na_2O . ThO_2 . 9\,MoO_3 . 10\,H_2O \text{ oder:}$$
$$4\,Na_2O . ThO_2 . 8\,MoO_3 . 12\,H_2O$$

also auch hier mehrere Salze der 8-Molybdänsäure-Reihe.

5. Die Heteropolymolybdänate des vierwertigen Mangans schließen sich in ihren Eigenschaften denen der anderen vierwertigen Elemente an. In Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von Friedheim und seinen Mitarbeitern wurde gefunden, daß die Zusammensetzung der komplexen Anionen bei den Ammoniumsalzen schwankt. Es wurden folgende Formeln analytisch ermittelt:

$2\,(NH_4)_2O\,.\,MoO_2\,.\,8\,MoO_3\,.\,10\,H_2O$

$(2{,}5\,(NH_4)_2O\,.\,0{,}5\,K_2O)\,.\,2\,MnO_2\,.\,16\,MoO_3\,.\,19{,}5\,H_2O$

$3\,(NH_4)_2O\,.\,MnO_2\,.\,9\,MoO_3\,.\,6\,H_2O$

Außerdem wurde das Kalium- und das Guanidiniumsalz dargestellt:

$3\,K_2O\,.\,MnO_2\,.\,8\,MoO_3\,.\,5\,H_2O$

$3\,(CN_3H_6)_2O\,.\,MnO_2\,.\,9\,MoO_3\,.\,6\,H_2O$

$2{,}5\,(CN_3H_6)_2O\,.\,MnO_2\,.\,8\,MoO_3\,.\,5\,H_2O$

Die Natriumsalze zeigen, wie manche andere der früheren Verbindungen, die Eigenschaften kolloider Substanzen. Sie hatten etwa die folgende Zusammensetzung:

$4\,Na_2O\,.\,3\,MnO_2\,.\,3\,MoO_3\,.\,9\,H_2O$

6. Im Anschluß an die Untersuchungen der Molybdänate des vierwertigen Cers wurden einige komplexe Molybdänsäureverbindungen des dreiwertigen Cers untersucht und für sie die folgenden Formeln ermittelt:

$2\,(NH_4)_2O\,.\,Ce_2O_3\,.\,10\,MoO_3\,.\,20\,H_2O$

$3\,(NH_4)_2O\,.\,Ce_2O_3\,.\,12\,MoO_3\,.\,18\,H_2O$

$(NH_4)_2O\,.\,Ce_2O_3\,.\,8\,MoO_3\,.\,23\,H_2O$

$3\,(NH_4)_2O\,.\,Ce_2O_3\,.\,10\,MoO_3\,.\,35\,H_2O$

$2\,(NH_4)_2O\,.\,Ce_2O_3\,.\,9\,MoO_3\,.\,33\,H_2O$

Die vorliegende Untersuchung wurde vom März 1916 bis zum Juli 1917 auf Veranlassung von Herrn Prof. A. Rosenheim im wissenschaftlich-chemischen Laboratorium, Berlin N, ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Rosenheim spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stets bekundetes Interesse und seine liebenswürdige Unterstützung.

Lebenslauf

Ich, Erna Friedländer, bin geboren am 24. April 1894 zu Kalkberge in der Mark als Tochter des Kaufmanns Ferdinand Friedländer und seiner verstorbenen Frau Bertha, geb. Samson. Ich bin jüdischen Glaubens und preußischer Staatsangehörigkeit. Mit meinem siebenten Lebensjahre siedelte ich nach Berlin über, wo ich bis zu Michaelis 1906 die Dorotheen-Schule besuchte. Dann trat ich in die Auguste-Viktoria-Schule zu Charlottenburg ein, zu deren realgymnasialer Studienanstalt ich Ostern 1907 überging. Dort bestand ich zu Ostern 1913 meine Reifeprüfung. Im Sommer 1913 studierte ich an der Universität zu Freiburg i. B. Seit dem Wintersemester 1913-14 bin ich an der Berliner Universität eingeschrieben. Das Chemiker-Verbandsexamen legte ich im März 1915 (anorg.) und im März 1916 (org.) am 1. Chemischen Institut der Berliner Universität ab. Ich besuchte die Uebungen und Vorlesungen der Herren Dozenten:

In Freiburg: Ferrars, Gattermann, Himstedt, Oltmanns, Tröndle;

in Berlin: Cassirer, Diels, Dessoir, Friedenthal, Großmann, Grunmach, Grüttner, Knoblauch, Lehmann, Filhés, Lemmermann, Liebisch, Löwenherz, Magnus, Nernst, Pringsheim, Rosenheim, Rubens, Stumpf, Weinstein, Wichelhaus.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 29. November 1917.